JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND SECHSUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 28.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 28.

MIT DREI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1883.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des achtundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(30. Juni 1883.)

Seite

O. T. Christensen: Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans 1

H. Kolbe: Kritisch-chemische Gänge. II. 37

A. Ehrenberg: Zur Kenntniss des Knallquecksilbers (vorläufige Mittheilung) 56

S. v. Wroblewski u. K. Olszewski: Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs und die Erstarrung des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols 57

Dieselben: Ueber die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxyds 59

H. Kolbe: Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure (Nachtrag) 61

Versuche über Darstellung von Nitrophenetol (H. Kolbe) 62

E. Schulze: Berichtigung 63

E. Carstanjen: Hydroxylamin aus Knallquecksilber . . 64

Zweites, drittes und viertes Heft.

(9. August 1883.)

Seite

H. Kolbe: Kritisch-chemische Gänge. III. 65

Derselbe: Chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure 79

F. Salomon: Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren . 82

Br. Lachowicz: Ein Beitrag zur chemischen Statik . . 154

Redactionelle Bemerkung zu vorstehender Abhandlung . . 167

Br. Lachowicz: Ueber Dichlorphenanthron und seine Reductionsprodukte 168

F. Fittica: Ueber ein viertes Monobromphenol 176

A. Weddige: Ueber polymeres Trichloracetonitril (vorläufige Mittheilung) 188

C. Beyer: Ueber Phenyloxyacet-Imidoäther und -Amidin (vorläufige Mittheilung) 190

E. Kauder: Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid (vorläufige Mittheilung) 191

Fünftes und sechstes Heft.

(15. September 1883.)

A. Klepl: Ueber die Produkte der trocknen Destillation von Paraoxybenzoësäure 193

Fr. Hundeshagen: Zur Synthese des Lecithins 219

G. Hüfner u. R. Külz: Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes 256

Br. Lachowicz: Entgegnung auf die redactionelle Bemerkung des Herrn Professor Hermann Kolbe . . . 269

Note zu vorstehender Bemerkung (H. Kolbe) 270

H. Ost: Pyridin im käuflichen Ammoniak 271

Siebentes und achtes Heft.

(13. October 1883.)

R. Richter: Ueber Carbonyldiphenyloxyd und Oxydiphenylenketon, zwei aus Salicylsäure entstehende Ketone $(C_{12}H_8O)CO$ und deren Derivate 273

Seite

Derselbe: Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und einer Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen 309
Ludw. Schulze: Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl 311
O. Lerch: Ueber Brom- und Jodmagnesium 338
H. Kolbe: Kritisch-chemische Gänge. IV. Wislicenus' kurzes Lehrbuch der organischen Chemie 356
E. Dervin: Ueber eine neue Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids 382
Hanriot: Ueber die angebliche Umwandlung von Brucin in Strychnin 383

Neuntes Heft.

(19. November 1883.)

E. Gottlieb: Untersnchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verbrennungsfähigkeit 385
M. Andresen: Ueber Trichlorchinonchlorimid, Tri- und Tetrachlorchinon 422
R. Seifert: Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid (vorläufige Mittheilung) 437
J. Nemirowsky: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol (vorläufige Mittheilung) . . 439
H. Kolbe: Die realen Typen der organischen Verbindungen 440
J. Ossipoff: Vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin 447

Zehntes und elftes Heft.

(19. December 1883.)

W. Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik:
Zweite Abhandlung: Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat 449

Seite

F. Musculus: Bemerkungen zu der Arbeit von F. Salomon, betitelt: „Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren“. 496

J. Guareschi und A. Mosso: Die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen 504

Register 513

Berichtigungen 520

Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans;

von

Odin T. Christensen.

Die Untersuchungen, deren Resultate hier näher beschrieben werden sollen, haben vorzüglich die zwei Manganoxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 zum Gegenstand. Eine Untersuchung über einen so mannigfach bearbeiteten Gegenstand muss nothwendigerweise in vielen Punkten den Charakter einer Revision haben; eine solche kann aber nicht als unberechtigt betrachtet werden; theils herrschen rücksichtlich der Constitution der zwei genannten Oxyde abweichende Ansichten, theils bedürfen viele früheren Angaben der Ergänzung.

Es ist bekannt, dass der natürlich vorkommende Braunit, Mn_2O_3, quadratisch krystallisirt, während die übrigen Oxyde der Zusammensetzung R_2O_3, z. B. der Eisenglanz, rhomboëdrisch krystallisiren; ebenso krystallisirt der Hausmannit, Mn_3O_4, quadratisch, die Spinelle, z. B. Magneteisenstein dagegen regulär. Diese Abweichung der Krystallform hat dazu Veranlassung gegeben, dass einzelne Forscher, wie Hermann[1]) und G. Rose[2]) die Ansicht gehegt haben, dass die genannten zwei Manganoxyde eine andere Constitution als die entsprechenden Eisenoxyde besitzen, indem sie die Vermuthung aussprachen, dass Mn_3O_4 als $2MnO.MnO_2$ und Mn_2O_3 als $MnO.MnO_2$ zu betrachten seien. — G. Rose hebt zur Stütze seiner Ansicht hervor, dass der natürlich

[1]) Dies. Journ. **43**, 50.

[2]) Pogg. Ann. **121**, 318.

vorkommende Braunit Baryt und Kieselsäure enthält, und man daher annehmen kann, dass SiO_2 statt MnO_2, und BaO statt MnO eintrete, und dass daher der Braunit als ein manganigsaures Manganoxydul zu betrachten sei. — Diese Ansicht konnte auch in mehreren anderen Umständen Stütze finden. — Forchhammer[1]) und Berthier[2]) haben, wie bekannt, gezeigt, dass Mn_3O_4 durch verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure genau so gespaltet wird, dass 2 MnO in Lösung geht, während MnO_2 als Hydrat zurückbleibt.

Ebenso giebt Turner[3]) an, dass Mn_2O_3 durch verdünnte Salpetersäure so gespaltet wird, dass Manganoxydulsalz gebildet wird, während Manganhyperoxyd zurückbleibt, und betrachtet daher Mn_2O_3 als $MnO.MnO_2$. Berthier zeigte, dass Salpetersäure dieselbe Zersetzung bewirkt. Doch giebt weder Turner noch Berthier an, in wie weit die Zersetzung genau in MnO und MnO_2 vor sich geht; die folgenden Untersuchungen zeigen aber, dass dies wirklich der Fall ist; berücksichtigen wir nun zugleich, dass besonders Gorgeu[4]) nachgewiesen hat, dass Manganhyperoxydhydrat ausgezeichnete saure Eigenschaften besitzt, so konnte es auch aus diesen Gründen berechtigt erscheinen, die Oxyde Mn_2O_3 und Mn_3O_4 als salzartige Oxyde zu betrachten, als deren negativer Bestandtheil Manganhyperoxyd anzunehmen sei. — Auch die Thatsache, dass so wenige Manganoxydsalze bekannt sind, und dass diese häufig sehr leicht zersetzt werden, konnte dafür sprechen, dass wir vielleicht mit einer Art von Doppelsalzen zu thun hatten, welche aus Manganhyperoxyd- und Manganoxydulsalzen bestehen, da Schönbein[5]) und Fremy[6]) gezeigt haben, dass Manganhyperoxyd auch mit basischen Eigenschaften auftreten kann. Fremy hat eine Auflösung dargestellt, welche schwefelsaures Manganhyperoxyd enthält; beim Zusatz von Manganoxydulsulfat zu dieser

[1]) De mangano; Hafnia 1820.
[2]) Ann. Chim. Phys. 20, 187.
[3]) Schweigg. Journ. 56, 166.
[4]) Ann. Chim. Phys. [3] 66, 154.
[5]) Dies. Journ. 74, 315.
[6]) Compt. rend. 82, 475 u. 1231.

Lösung bildet sich ein Niederschlag von $MnO.MnO_2.4SO_3 + 9H_2O$; Fremy nennt dieses Salz schwefelsaures Manganhyperoxyd-Manganoxydul, und diese Bezeichnung konnte wohl auch gerechtfertigt sein, wenn man die Darstellungsweise des Salzes betrachtet; er darf es nicht als ein Manganoxydsalz betrachten, da es durch Behandlung mit Ammoniak etwas Manganoxydul abgiebt. Fremy fragt daher: was wird denn aus den Salzen des Manganoxyds?

Also scheint es wirklich zweifelhaft, ob man mit Recht das Manganoxyd Mn_2O_3 als ein Oxyd der Eisen-Aluminiumgruppe von der Constitution $\overset{VI}{Mn_2}O_3$ betrachten darf. Das Folgende wird jedoch zeigen, dass diese Ansicht immerhin berechtigt ist.

I.

Zuerst müssen wir untersuchen, in wie weit Mn_2O_3 mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure wirklich so zersetzt wird, dass genau die Hälfte des Mangans in Lösung geht, während die andere Hälfte als Manganhyperoxyd ungelöst zurückbleibt.

Was die Darstellungsweise des zu diesem Versuche angewandten Manganoxyds angeht, so muss ich zuerst ein paar Bemerkungen machen. Schneider[1]) empfiehlt Manganoxyduloxyd oder oxalsaures, resp. kohlensaures Manganoxydul im Sauerstoffstrome zu erhitzen, eine Methode, welche gute Resultate liefert; indessen bemerkt Schneider[1]) am Schlusse seiner Abhandlung, dass Braunstein wahrscheinlich ebenso anwendbar sein würde; er hat aber dies nicht experimentell bewiesen. Daher versuchte ich, das Manganoxyd beim Glühen von Braunstein in einem trocknen und reinen Sauerstoffstrome darzustellen, und das Resultat war sehr befriedigend. Der zum Versuch angewandte Braunstein wurde durch Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul zuerst bis auf 180°, bei welcher Temperatur das Produkt 79,72 Proc. MnO enthielt, was zu wenig ist, dargestellt; daher wurde später das Produkt, welches etwas Wasser enthielt, auf 200°—210° erhitzt, wie

[1]) Pogg. Ann. 107, 605.

Wright und Menke angeben. 0,857 Grm. von dem dabei gebildeten Produkt gaben 0,744 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 80,74 Proc. MnO, und 0,261 Grm. mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 59,8 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprech. 18,33 Proc. wirks. Sauerstoff. Das Produkt enthält demnach noch ein wenig Wasser, von welchem es nicht vollständig befreit werden kann, ohne gleichzeitig etwas Sauerstoff zu verlieren.

Der so dargestellte Braunstein wurde im Verbrennungsofen eine Stunde im Sauerstoffstrome heftig geglüht, und das gebildete mattschwarze Produkt analysirt.

0,767 Grm. gaben 0,7385 Grm. Mn_3O_4, entsprech. 89,55 Proc. Manganoxydul.

0,351 Grm., mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 45,3 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entspr. 10,32 Proc. wirks. Sauerstoff.

Das Produkt ist demnach reines Manganoxyd, welches 89,87 Proc. MnO und 10,13 Proc. O fordert.

Dieses Manganoxyd wurde nun zu den folgenden Versuchen angewandt:

1) 0,884 Grm. Mn_2O_3 wurden in einem Becherglase auf Asbestplatte mit verdünnter Salpetersäure (17 Proc. HNO_3 enthaltend) bis auf 100° erwärmt; man muss häufig die Mischung umrühren, da sonst das Manganoxyd sich zusammenballt und dabei zum Theil sich die Wirkung der Salpetersäure entzieht. Nach einer Stunde wird filtrirt und der ungelöste Rest sorgfältig ausgewaschen; er gab 0,425 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,3061 Grm. Mangan oder 34,63 Proc. vom angewandten Manganoxyd; da dieses 69,35 Proc. Mangan enthält, ist also genau die Hälfte des Mangans als Manganhyperoxydhydrat ungelöst zurückgeblieben.

2) 0,730 Grm. Mn_2O_3, auf dieselbe Weise behandelt, hinterliessen einen Rest, welcher 0,3505 Grm. Mn_3O_4 gab, entspr. 34,58 Proc. ungelöstes Mangan, welches mit dem oben genannten Versuche übereinstimmt. Das salpetersaure Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wonach es mit Kaliumpermanganat nach Volhard's Methode titrirt wurde; es brauchte 126,5 Ccm. Kaliumpermanganat, von welchem 1 Ccm. 0,002 Grm. Mangan im Manganoxydulsalz entspricht. Die Lösung enthielt demnach 0,253 Grm. Mangan oder 34,66 Proc. von dem angewandten Manganoxyd.

Dieser Versuch bestätigt vollständig das Resultat der ersten Analyse, dass reines Manganoxyd durch verdünnte Salpetersäure genau so zersetzt wird, dass die Hälfte des Mangans in Lösung geht, während

die andere Hälfte als Manganhyperoxyd zurückgelassen wird. Dieses Manganhyperoxydhydrat zeigte nach Trocknen bei 100° folgende Zusammensetzung:

0,785 Grm. gaben 0,6615 Grm. Mn_3O_4, entspr. 60,69 Proc. Mn oder 78,37 Proc. MnO.

0,219 Grm. brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 47,6 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entspr. 17,39 Proc. wirksamen Sauerstoff.

Die Zusammensetzung dieses Manganhyperoxydhydrats ist demnach:

MnO	78,37 Proc.	
O	17,39 „	
H_2O	4,24 „	(Differenz)
	100,00	

Dasselbe Manganoxyd wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren behandelt:

0,957 Grm. Mn_2O_3 mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure + 9 Vol. Wasser) eine Stunde gekocht, hinterliessen ein Braunsteinhydrat, welches 0,460 Grm. Mn_3O_4 gab, und demnach 34,62 Proc. Mangan entspricht.

Das Filtrat von dem ungelösten Braunsteinhydrat gab nach Abdampfen der Schwefelsäure, Fällen mit Natriumcarbonat und Glühen des Niederschlages 0,459 Grm. Mn_3O_4, entspr. 34,54 Proc. Mangan.

Die Zersetzung des Manganoxyds durch verdünnte Schwefelsäure geht also genau wie die durch Salpetersäure von Statten, so dass die Hälfte des Mangans in Lösung geht; mit anderen Worten: das Manganoxyd wird in Manganoxydul und Manganhyperoxyd genau nach Aequivalenten zersetzt.

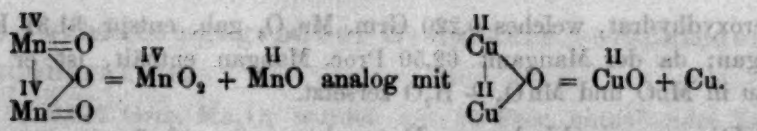
Wenn das zu den Versuchen angewandte Manganoxyd nicht genau die Zusammensetzung Mn_2O_3 besitzt, sondern etwas überschüssiges Manganoxydul oder Manganhyperoxyd enthält, so zeigt dies sich sogleich beim Behandeln mit den oben genannten Säuren, indem man dabei beziehungsweise weniger oder mehr ungelöstes Mangan, als 34,5 Proc. von dem angewandten Manganoxyd bekommt.

Das oben Angeführte zeigt, dass das Manganoxyd sich gegenüber Säuren ganz wie das Manganoxyduloxyd verhält; es konnte demnach berechtigt scheinen, Mn_2O_3 als ein salzartiges Oxyd, $\overset{II}{Mn}O.\overset{IV}{Mn}O_2$, zu betrachten; wenn man diese

Betrachtungsweise acceptirt, muss das Mn_3O_4 auch als eine Verbindung: $2\overset{II}{Mn}O.MnO_2$ nothwendiger Weise betrachtet werden. Die eigentliche Frage wird also sein, ob das Manganoxyd, Mn_2O_3, nicht, trotz den oben erwähnten Verhältnissen, als $\overset{VI}{Mn}_2O_3$, dem Eisenoxyd, $\overset{VI}{Fe}_2O_3$, entsprechend, betrachtet werden muss; ist dies der Fall, so muss auch das Manganoxydoxydul als $\overset{II}{Mn}O.\overset{VI}{Mn}_2O_3$ betrachtet werden.

Erwägen wir nun die Frage etwas näher, so zeigt es sich, dass wir mehrere Analogien besitzen, welche uns dazu berechtigen, das Manganoxyd als $\overset{VI}{Mn}_2O_3$ dem Eisenoxyd analog zu betrachten, trotzdem es das oben erwähnte Verhalten gegen Säuren erweist.

Wir könnten die Ursache, dass ein Oxyd von der Zusammensetzung $\overset{VI}{Mn}_2O_3$ in $\overset{II}{Mn}O$ und $\overset{IV}{Mn}O_2$ zersetzt wird, darin suchen, dass das Mangan sich mit Vorliebe als tetravalent ($\overset{IV}{Mn}$) mit Sauerstoff verbindet; unter günstigen Umständen strebt es daher in diese Formen überzugehen, und solche bieten sich dar, wenn das Manganoxyd mit einer Säure behandelt wird; das eine Manganatom tritt dann als divalent auf und verbindet sich mit der Säure, und bildet ein Manganoxydulsalz, während das andere sich als tetravalent mit den zwei Sauerstoffatomen verbindet. Wir kennen mehrere damit analoge oder zum Theil analoge Erscheinungen. Es ist bekannt, dass Cu_2O durch verdünnte Säuren so zersetzt wird, dass Kupferoxydsalze und metallisches Kupfer gebildet werden, wie auch umgekehrt Kupferchlorid und metallisches Kupfer Kupferchlorüre bilden; wir nehmen hier mit Recht an, dass das Kupfer im Kupferoxydul und Kupferchlorür als bivalentes Doppelatom existirt; die Dampfdichte des Kupferchlorürs bestätigt dies. Da das Kupfer aber als bivalentes Einzelatom besonders beständig ist, so wird das Kupferoxydul durch schwache Säuren auf eine mit Manganoxyd zum Theil analoge Weise in CuO und Cu zersetzt.



Trotz dieser Zersetzung nahmen wir also das Kupfer als bivalentes Doppelatom im Kupferoxydul an und können mit demselben Recht das Mangan im Manganoxyd als hexavalentes Doppelatom betrachten.

Das Eisen zeigt gegenüber Sauerstoff keine Neigung als tetravalentes Einzelatom aufzutreten; deshalb wird das Eisenoxyd nicht durch Säuren zersetzt; anders verhält es sich gegenüber Schwefel; wir kennen hier die Verbindung FeS_2 analog mit MnO_2 und müssen dann, die Richtigkeit der oben angeführten Ansicht vorausgesetzt, erwarten, dass die Verbindung Fe_2S_3 analog mit Mn_2O_3 in FeS und FeS_2 durch Säuren gespaltet werden muss; nach der Angabe von Berzelius ist dies auch der Fall; er giebt an, dass das Fe_2S_3 mit verdünnter Säure FeS_2, Eisenoxydulsalz und Schwefelwasserstoff bildet; die zwei letztgenannten Verbindungen bilden sich folglich bei der Einwirkung der Säure auf das Einfach-Schwefeleisen als secundäre Produkte.

Um endlich einen etwas ferner liegenden Körper zu nennen, so können wir den Kohlenstoff betrachten in einer Verbindung, wo er als hexavalentes Doppelatom auftritt, nämlich in der Oxalsäure: $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$. Die Kohlenstoffatome sind beide tetravalent und bilden zusammen ein hexavalentes Doppelatom; dem Manganit, $Mn_2O_3 . H_2O$ kann dieselbe Formel beigelegt werden: $\begin{matrix}MnO.OH\\MnO.OH\end{matrix}$, wenn wir das Mangan als hexavalentes Doppelatom auffassen. Die Oxalsäure zersetzt sich, wie bekannt, durch conc. Schwefelsäure in CO_2, CO und Wasser; das hexavalente Doppelatom des Kohlenstoffs spaltet sich in ein tetravalentes und ein divalentes; der Manganit verhält sich aber auf eine ganz analoge Weise gegenüber conc. Salpetersäure (30—40% HNO_3 enthaltend), wie folgender Versuch bestätigt:

0,506 Grm. fein gepulverter Manganit hinterliessen beim Kochen mit conc. Salpetersäure (30—40% Hydrat enthaltend) ein Mangan-

hyperoxydhydrat, welches 0,220 Grm. Mn_3O_4 gab, entspr. 31,31 Proc. Mangan; da der Manganit 62,50 Proc. Mangan enthält, ist er also genau in MnO und $MnO_2 + H_2O$ zersetzt.

Diese verschiedenen Betrachtungen genügen, um zu zeigen, dass wir in dem vorher erwähnten Verhalten des Manganoxyds gegenüber verdünnten Säuren keinen entscheidenden Beweis für die Ansicht sehen können, dass das Manganoxyd als ein salzartiges Oxyd, $\overset{II}{Mn}O.MnO_2$, betrachtet werden muss; viele Analogien sprechen dafür, dass das Manganoxyd wirklich dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt ist.

Ich will die Richtigkeit dieser Ansicht experimentell beweisen, indem ich zuerst das Verhalten des Manganoxyds und des Manganoxyduloxyds gegenüber Essigsäure verschiedener Concentration untersuche.

1) 0,953 Grm. Mn_2O_3 wurden mit Essigsäure, 15 % $C_2H_4O_2$, enthaltend, auf 100° eine Stunde lang erhitzt; der ungelöste Rest wurde mit Essigsäure (15 %) ausgewaschen und gab 0,904 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 68,42 Proc. Mangan; da das Manganoxyd 69,35 % Mangan enthielt, ist somit nur 1 Proc. in Lösung gegangen.

2) 0,920 Grm. Mn_2O_3 auf dieselbe Weise mit Essigsäure, 30 % $C_2H_4O_2$ enthaltend, gekocht, hinterliessen einen Rest, welcher 0,869 Grm. Mn_3O_4 gab, entspr. 68,04 Proc. Mangan; somit waren 1,31 Proc. Mangan in Lösung gegangen.

3) Um zu probiren, ob die Anwesenheit von Manganoxydulsalz Einfluss haben konnte, wurden 0,861 Grm. Mn_2O_3 mit einer Mischung von 30 Proc. enthaltender Essigsäure und essigsaurem Manganoxydul gekocht; der ungelöste Rest gab 0,8175 Grm. Mn_3O_4, entsprech. 68,39 Proc. Mangan; somit war nur 1 Proc. Mangan in Lösung gegangen, und die Anwesenheit von Manganoxydulsalz war ohne Bedeutung.

4) 0,785 Grm. Mn_2O_3 wurden mit 65 Proc. Hydrat enthaltender Essigsäure bis zum Kochen eine Stunde erhitzt; der ungelöste Rest gab 0,7425 Grm. Mn_3O_4, entspr. 68,30 Proc. Mangan; somit war nur 1 Proc. Mangan in Lösung gegangen (das Manganoxyd enthielt 69,3 Proc. Mangan).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Essigsäure auf geglühtes Manganoxyd nur unbedeutend einwirken kann, und dass die Concentration der Säure ohne Einfluss ist.

Betrachten wir nun das Manganoxyduloxyd in sei-

nem Verhalten gegenüber Essigsäure verschiedener Concentration:

1) 0,647 Grm. Mn_3O_4 wurden mit 30 Proc. enthaltender Essigsäure $1^1/_2$ Stunde gekocht; der dabei gebildete schwarze Rest lieferte 0,253 Grm. Mn_3O_4 oder **39,1** Proc. des angewandten Manganoxyduloxyds; somit ist dieses beinahe in $2MnO$ und MnO_2 zersetzt.

2) 0,814 Grm. Mn_3O_4 mit 60 Proc. enthaltender Essigsäure erhitzt, lieferten einen Rest, welcher nach Auswaschen mit Essigsäure derselben Concentration 0,390 Grm. Mn_3O_4 gab oder **47,91** Proc. des angewandten Mn_3O_4.

3) 0,591 Grm. Mn_3O_4 mit 65 Proc. enthaltender Essigsäure $1-1^1/_2$ Stunde bis zum Kochen erhitzt, hinterliessen einen Rest, welcher, mit 65 Proc. enthaltender Essigsäure ausgewaschen, 0,3875 Grm. Mn_3O_4 lieferte, entspr. 65,56 Proc. der angewandten Menge.

4) 0,500 Grm. Mn_3O_4 hinterliessen beim heftigen Kochen mit reinem Eisessig einen Rest, welcher mit Eisessig ausgewaschen, 0,492 Grm. Mn_3O_4 lieferte; somit waren nur 1,6 Proc. Mn_3O_4 in Lösung gegangen oder **98,40** Proc. ungelöst.

5) 0,799 Grm. Mn_3O_4, auf dieselbe Weise mit Eisessig behandelt, hinterliessen einen Rest, welcher 0,785 Grm. Mn_3O_4 lieferte; also waren nur 1,66 Proc. in Lösung gegangen oder **98,34** Proc. ungelöst.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass geglühtes Manganoxyduloxyd von Essigsäure um so weniger angegriffen wird, je concentrirter die Säure ist.

Schon beim Zusatz von wenig Wasser zum Eisessig wird die Einwirkung dieser Säure merkbar vergrössert, wie folgende Versuche zeigen:

6) 1,312 Grm. Mn_3O_4 wurden mit einer Mischung von 98 Vol. Eisessig und 2 Vol. Wasser eine Stunde bei 100° behandelt; der ungelöste Rest mit derselben Mischung ausgewaschen, lieferte 1,285 Grm. Mn_3O_4; somit waren **2,06** Proc. in Lösung gegangen.

7) 1,320 Grm. Mn_3O_4 wurden auf dieselbe Weise mit einer Mischung von 5 Vol. Wasser und 95 Vol. Eisessig behandelt; der Rest gab 1,263 Grm. Mn_3O_4; somit waren **4,32** Proc. in Lösung gegangen.

8) 1,036 Grm. Mn_3O_4, auf dieselbe Weise mit einer Mischung von 10 Vol. Wasser und 90 Vol. Eisessig behandelt, hinterliessen einen Rest, welcher 0,893 Grm. Mn_3O_4 lieferte; somit waren **13,8** Proc. in Lösung gegangen.

Das Filtrat von dem mit reinem Eisessig behandelten Manganoxydoxydul hatte eine zimmtbraune Farbe, welche darauf deuten konnte, dass die Lösung Manganoxyduloxyd

in Verbindung mit Essigsäure enthielt, oder jedenfalls dass das Mangan sich in der Lösung als essigsaure Salze von MnO und Mn_2O_3 oder von 2 MnO und MnO_2 findet. Dies wird durch folgenden Versuch bestätigt.

Manganoxyduloxyd wurde mit Eisessig längere Zeit gekocht; der ungelöste Rest wurde mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet. Von diesem Rest wurden 0,439 Grm. abgewogen, welche, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, 3,85 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit verbrauchten, entsprechend 7,0 Proc. wirks. Sauerstoff; das Manganoxyduloxyd enthält 6,99 Proc.; der Rest besteht demnach aus Mn_3O_4, und somit ist auch das Mangan im Verhältniss $Mn_3 : O_4$ in Lösung gegangen.

Das hier verwendete Manganoxyduloxyd war geglüht und somit sehr cohärent; man konnte deshalb erwarten, dass ein weniger cohärentes Manganoxyduloxyd, welches man nach Otto's[1]) oder Moissan's[2]) Methode erhalten kann, in Eisessig leichter löslich sein müsste, und dass es auf diesem Wege möglich wäre, Salze von Mn_3O_4 oder von Mn_2O_3 darzustellen, wenn das weniger cohärente Mn_3O_4 in MnO und Mn_2O_3 zersetzt werden konnte.

Folgende Versuche bestätigen diese Vermuthung.

1) 0,860 Grm. reines Manganoxyd, welches nach Moissan's Methode durch Erhitzen von MnO_2 in einem Wasserstoffstrome bis 240° gebildet war und aus einer Mischung von Mn_3O_4 mit etwas Mn_2O_3 bestand, wurden mit Eisessig bis auf 100° erhitzt, wonach das Ganze ein paar Tage bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wurde; der ungelöste Rest mit Eisessig ausgewaschen, lieferte 0,640 Grm. Mn_3O_4, somit war hier bedeutend mehr gelöst, als von dem cohärenten Oxyd. Das essigsaure Filtrat hatte eine intensive zimmtbraune Farbe und lieferte, zur Trockenheit verdampft, einen braunschwarzen, glänzenden Rest, welcher bei 100° getrocknet wurde; nach sorgfältigem Trocknen wurden 0,212 Grm. von diesem Produkt im Tiegel über einem Kranzbrenner

[1]) Ann. Chem. Pharm. 93, 372.
[2]) Ann. Chim. Phys. [5] 21, 231.

vorsichtig erhitzt und danach geglüht, wobei es 0,077 Grm. Mn_3O_4 hinterliess, entsprechend 26,16 Proc. Mangan; dieser Mangangehalt stimmt mit der Formel $Mn_3O_8.(C_2H_3O)_8$, welche 25,9 Proc. Mangan fordert; in wie weit es indessen aus einer Mischung von $\overset{II}{Mn}.O_2(C_2H_3O)_2$ und $\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(C_2H_3O)_6$ oder wirklich von $\overset{VIII}{Mn_3}.O_8.(C_2H_3O)_8$ besteht, ist damit nicht entschieden; wie wir später sehen werden, ist das erste am wahrscheinlichsten.

Da Moissan's Manganoxyduloxyd mühsamer darzustellen ist, als das nach Otto's Methode präparirte Oxyd, machte ich mit diesem einen Versuch, und da es ganz dasselbe Verhältniss beim Behandeln mit Essigsäure zeigt, habe ich es zu den folgenden Versuchen verwendet.

Wird Otto's Manganoxyduloxydhydrat im lufttrocknen Zustande mit überschüssigem Eisessig bei 100° längere Zeit behandelt, so erhält man eine braune Lösung, welche nach Filtriren durch dichtes Papier und Stehen in einigen Tagen einen zimmtbraunen krystallinischen Niederschlag giebt, welcher sich unter dem Mikroskop als rectanguläre Tafeln oder Prismen zeigt. Der Niederschlag wird mit Eisessig gewaschen und über Kalihydrat getrocknet; die kleinen Mengen, welche ich auf diese Weise erhalten konnte, enthielten alle 20,9 Proc. Mangan und waren somit krystallwasserhaltig, da die wasserfreien essigsauren Salze von Manganoxyd oder Manganoxyduloxyd bedeutend mehr Mangan enthalten sollten. Da ich zu diesem Versuche nur reinen Eisessig verwandte, und nur relativ wenig Manganoxyduloxyd gelöst wurde, bildet sich bei dem Process nur wenig Wasser; es war daher möglich, dass die Bildung des krystallisirten Salzes etwas beschleunigt werden konnte, wenn man die braune Lösung nach dem Filtriren mit wenig Wasser (ein paar Cubikcentimeter) versetzte, oder wenn sie der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt wurde, wobei das Salz sogleich oder jedenfalls sehr bald die zur Krystallbildung nothwendige Wassermenge vorfinden konnte. Diese Vermuthung wurde vollständig bestätigt; zugleich wurden einige Aenderungen der Methode vorgenommen, wobei die Darstellung des Salzes

erleichtert wurde. Das Salz hatte die Zusammensetzung $Mn_2.O_6.(C_2H_3O)_6 + 4H_2O$ und besteht somit aus normalem essigsauren Manganoxyd. Das Nähere über die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes werden in dem zweiten Abschnitte dieser Abhandlung besprochen.

Durch die Einwirkung des Eisessigs ist also das Manganoxyduloxyd so zersetzt worden, dass essigsaures Manganoxyd gebildet wird, welches sich ausscheidet, während essigsaures Manganoxydul in Lösung geht; wir haben somit hier eine Zersetzung von Manganoxyduloxyd durch eine Säure in MnO und Mn_2O_3.

Etwas Aehnliches zeigt sich, wenn man Manganoxyduloxyd mit conc. Schwefelsäure behandelt, indem man unter Umrühren bis auf 130°—140° erhitzt; man bemerkt dabei keine oder jedenfalls eine sehr unbedeutende Sauerstoffentwicklung; wenn das angewandte Manganoxyduloxyd in 2MnO und MnO_2 zersetzt wurde, musste eine deutliche Sauerstoffentwicklung eintreten, indem bei der genannten Temperatur MnO_2 mit Schwefelsäure in Carius' grünes schwefelsaures Manganoxyd unter Sauerstoffentwicklung übergeht; das grüne Sulfat bildet sich doch bei dieser Gelegenheit in reichlicher Menge ohne Sauerstoffentwicklung, und somit muss das Manganoxyduloxyd durch conc. Schwefelsäure in MnO und Mn_2O_3, welche sich beide mit der Schwefelsäure verbinden, zersetzt werden; die Zersetzung durch conc. Schwefelsäure ist somit der mit Eisessig völlig analog.

Wenn wir also sehen, dass das Manganoxyduloxyd mit verdünnten Säuren in 2MnO und MnO_2 zersetzt wird, hat dies darin seinen Grund, dass das Manganoxyd, Mn_2O_3, gegenüber solchen schwachen Säuren nicht beständig ist, sondern nur mit Säuren grösserer Concentration Salze bildet. Wendet man solche Säuren an, so findet auch die Zersetzung in MnO und Mn_2O_3 statt.

Wir sind somit nicht genöthigt, den Oxyden Mn_3O_4 und Mn_2O_3 die Constitution $\overset{II}{2}MnO.\overset{IV}{Mn}O_2$ und $\overset{II}{Mn}O, 2\overset{IV}{Mn}O_2$ beizulegen, trotzdem sie durch verdünnte Säuren auf die angegebene Weise zersetzt werden, da wir überdies ein ähn-

liches Verhalten bei anderen Verbindungen kennen, wobei ein Doppelatom unter Einwirkung von Säuren in zwei Einzelatome verschiedener Valenz zerfällt (vergl. die oben genannten Beispiele Cu_2O, Fe_2S_3 und $C_2O_4H_2$). Das Verhalten der Manganoxyde gegenüber conc. Schwefelsäure und Eisessig geben uns das Recht, Mn_3O_4 und Mn_2O_3 als $MnO.\overset{VI}{Mn_2}O_3$ und $\overset{VI}{Mn_2}O_3$ zu betrachten.

In dem folgenden Abschnitte will ich ferner constatiren, dass das Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}O_3$, mit vollem Recht zu den Oxyden der Eisen-Aluminiumgruppe gezählt werden muss, und dass wir keinen Grund haben, es als Manganoxydul-Manganhyperoxyd zu betrachten, so wie Fremy in seiner oben erwähnten Abhandlung andeutet, wo er sich zweifelnd über die Existenz der wahren Manganoxydsalze ausspricht. Die in dem zweiten Abschnitte dieser Abhandlung erwähnten Manganoxydsalze: ein normales essigsaures Manganoxyd, $Mn_2O_6(C_2H_3O)_6 + 4H_2O$, normales phosphorsaures Manganoxyd, $Mn_2O_6(PO)_2 + 2H_2O$, normales arsensaures Manganoxyd, $Mn_2.O_6.(AsO)_2 + 2H_2O$, und endlich ein pyrophosphorsaures Manganoxydnatron, $Mn_2Na_2.2P_2O_7 + 10H_2O$, zeigen eine auffallende Analogie mit den Eisenoxydsalzen.

Wenn daher der Braunit abweichend von Eisenglanz, und der Hausmannit abweichend von Magneteisenstein krystallisiren, so muss dies dadurch veranlasst sein, dass die Atome im Mn_2O_3 sich in einem mehr labilen Gleichgewicht befinden als im Eisenoxyd, weil das Mangan gegenüber dem Sauerstoff als tetravalentes Einzelatom besonders stabil ist und daher strebt, Manganhyperoxyd zu bilden; ein Streben, welches zu erwähnen wir auch im dritten Abschnitte dieser Abhandlung besonders Gelegenheit haben.

Auf dieselbe Weise können wir den Grund dazu, dass Fe_2S_3 so wenig beständig ist, darin suchen, dass das Eisen gegenüber Schwefel als tetravalentes Einzelatom auftreten kann (FeS_2), und vielleicht wird man ziemlich allgemein annehmen können, dass solche Elemente, welche in einigen

beständigen Verbindungen mit anderen Elementen als tetravalente Einzelatome auftreten, nur schwierig sich mit denselben Elementen als hexavalente Doppelatome verbinden, und dass eine solche Verbindung, wenn sie wirklich gebildet wird, verhältnissmässig unbeständig ist; wir kennen nicht die Verbindung $\overset{VI}{C_2}O_3$, während $\overset{VI}{C_2}O_4H_2$ wohl beständiger ist, doch leicht in $\overset{IV}{C}O_2$, $\overset{II}{C}O$ und H_2O zersetzt wird.

II. Manganoxydsalze.

Essigsaures Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(C_2H_3O)_6 + 4H_2O$.

Dieses Salz lässt sich, wie früher erwähnt, durch Einwirkung von Eisessig auf Otto's Manganoxyduloxydhydrat darstellen. Man verfährt am besten auf folgende Weise: 4—5 Grm. lufttrocknes Oxyd werden mit 150—200 Ccm. reinem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt; der Eisessig muss völlig wasserfrei sein; man rührt bisweilen die Mischung um; schon nach wenigen Stunden zeigt die Flüssigkeit eine deutlich braune Farbe, nach ein paar Tagen backt das Ungelöste zusammen, und man muss es daher mit dem Spatel zerdrücken und die Flüssigkeit umrühren; diese zeigt dann eine dunklere Farbe, welche aber in den folgenden Tagen heller wird, indem gleichzeitig gelbbraune Krystallnadeln sich an den Wänden des Glases absetzen; zuletzt wird die Flüssigkeit fast farblos, was nach 6—8 Tagen eintritt; man erhitzt jetzt die Mischung im Wasserbade bis auf 100°, und wenn sich eine tiefbraune, ganz undurchsichtige Lösung gebildet hat, filtrirt man durch ein dichtes Filter, wonach das Filtrat mit ein paar Cubikcentimetern Wasser versetzt wird, wobei sich nichts ausscheidet. Das Ganze wird dann in einem lose bedeckten Becherglase hingestellt; nach kurzer Zeit beginnt schon eine Ausscheidung von braunen Krystallen, und am folgenden Tage ist bereits ein so bedeutender Niederschlag gebildet, dass man abfiltriren kann; bisweilen dauert die Ausscheidung des Salzes doch etwas länger. Man wäscht sorgfältig mit Eisessig, welcher sehr rein sein

muss, aus, bis alles Manganoxydulsalz ausgewaschen ist; das Salz wird jetzt über Kalihydrat getrocknet, bis jeder Geruch von Essigsäure verschwunden ist, was oft ziemlich lange dauert; man beschleunigt das Trocknen, indem man mitunter das Salz auf der Unterlage zerstreut. Nach dem Trocknen hat das Salz eine zimmtbraune Farbe und ist oft seideglänzend.

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation, welche noch eine stark braune Farbe besitzt, giebt beim Stehen an der Luft noch mehr Salz, indem sie nach und nach Wasser zur Krystallbildung von der Luft aufnimmt; sie wird dabei zuletzt ganz farblos und enthält dann nur Manganoxydulsalz; dieser Process dauert jedoch mehrere Wochen; nachdem er verlaufen ist, habe ich das ausgeschiedene Salz unter der farblosen Mutterlauge $^3/_4$ Jahre stehen gelassen, ohne dass es dabei irgend eine Aenderung erlitten hat.

Das essigsaure Manganoxyd wird beim Kochen mit Eisessig gelöst und bildet dann eine dunkle braune Lösung, welche folgende Reactionen giebt:

Wasser, im Ueberschusse zugefügt, giebt eine braune Flüssigkeit, welche schnell trübe wird und zuletzt einen braunschwarzen voluminösen Niederschlag liefert.

Concentrirte Schwefelsäure, nach gleichen Volumen zugesetzt, giebt eine schön violette Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden einen krystallinischen Niederschlag absetzt, während die Flüssigkeit gleichzeitig eine hellere Farbe annimmt.

Orthophosphorsäure in ziemlich concentrirter Lösung giebt beim Kochen einen lichtgrünlichgrauen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope schwach krystallinisch erscheint; er löst sich in conc. Salzsäure unter Chlorentwickelung, während Salpetersäure ohne Wirkung ist. Wahrscheinlich ist dieses Salz identisch mit dem von Laspeyres[1]) erwähnten. Der trockne Niederschlag löst sich in conc. Schwefelsäure beim Erhitzen, und die Lösung hat eine dunkle amethystrothe Farbe; nach 24 Stunden setzen sich kleine dunkle Krystalle ab, welche wahrscheinlich Fremy's oben

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 322.

erwähntes saures schwefelsaures Manganoxyd sind. Das phosphorsaure Manganoxyd wird im Folgenden beschrieben.

Phosphorsaures Natron in wässriger Lösung giebt einen amorphen bräunlichvioletten voluminösen Niederschlag.

Arsensäure giebt beim Kochen einen Niederschlag, welcher dem durch Phosphorsäure erhaltenen ähnlich ist und aus arsensaurem Manganoxyd besteht. Dieses Salz wird im Folgenden näher beschrieben.

Arsensaures Natron giebt einen voluminösen bräunlichvioletten Niederschlag, welcher dem durch phosphorsaures Natron hervorgebrachten ziemlich ähnlich ist.

Bringt man feste Oxalsäure in die Lösung des essigsauren Manganoxyds in Eisessig, so bildet sich beim Schütteln ein krystallinischer Niederschlag.

Wendet man feste Weinsäure an, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von dunkler Farbe aus.

Die durch Oxalsäure oder Weinsäure hervorgebrachten Niederschläge vertragen nicht Erhitzen mit der essigsauren Lösung; dabei werden Manganoxydulsalze gebildet.

Pyrophosphorsaures Natron zeigt folgendes Verhalten:

Wird eine gesättigte Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, welche im Ueberschuss verwendet werden muss, mit einer Lösung von essigsaurem Manganoxyd in Eisessig versetzt, so bildet sich kein bleibender Niederschlag, sondern dieser löst sich in dem pyrophosphorsauren Natron mit rother Farbe; ist die Lösung ziemlich concentrirt, so scheidet sich beim Kochen oder Stehen ein bräunlichrother resp. rother Niederschlag aus, welcher aus pyrophosphorsaurem Manganoxydnatron besteht (über dieses Salz s. weiter unten).

Eine essigsaure Lösung von essigsaurem Manganoxyd färbt Guajactinctur blau und entfärbt eine Indigolösung beim Erhitzen; es verhält sich somit gegenüber diesen Reagentien ganz wie Schönbein's[1]) essigsaures Manganhyperoxyd, welches er in Lösung darstellte, indem er essigsaures Bleihyperoxyd mit schwefelsaurem Manganoxydul vermischte;

---

[1]) A. a. O.

wahrscheinlich enthielt die braune Lösung, welche er auf diese Weise darstellte, essigsaures Manganoxyd, welches Schönbein in fester Form nicht ausscheiden konnte, da die Lösung nicht von einer solchen Beschaffenheit war, dass das Salz darin schwer löslich war.

Eine essigsaure Lösung von essigsaurem Manganoxyd oxydirt Quecksilber beim Schütteln damit.

Das feste essigsaure Manganoxyd zeigt folgende Reactionen:

Beim Schütteln mit Wasser wird es nach und nach dissociirt und bildet einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag.

Wird es mit krystallisirter Oxalsäure vermischt, und fügt man nach und nach Wasser hinzu, indem man gleichzeitig die Mischung umschüttelt, so bemerkt man bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung, sondern es bildet sich eine braune Lösung, welche zuerst beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird, indem sich Manganoxydulsalz bildet.

Krystallisirte Weinsäure zeigt ein ähnliches Verhalten: wird feste Weinsäure mit wenig Wasser versetzt und danach festes essigsaures Manganoxyd hinzugefügt, so bildet sich nach Schütteln und Zusatz von mehr Wasser eine tiefbraune klare Lösung, welche beim Kochen reducirt wird.

Die oxalsaure Lösung wird von Ammoniak gefällt, während die weinsaure Lösung nach Uebersättigen mit Ammoniak sich vollständig klar hält.

Wird das feste essigsaure Manganoxyd in concentrirter Salpetersäure suspendirt, so löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbbrauner Farbe; die Lösung wird aber bald trübe und scheidet einen braunschwarzen Niederschlag aus. Beim Kochen mit Salpetersäure scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus.

Wird das trockne essigsaure Manganoxyd mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, und versetzt man die Mischung unter Umrühren und Abkühlen tropfenweise mit Wasser, so bildet sich eine tiefrothe Lösung, welche sogleich

oder nach Stehen einen dunklen krystallinischen Niederschlag von Fremy's saurem schwefelsaurem Manganoxyd,

$$MnO.MnO_2.4SO_3 + 9H_2O$$

giebt.

Concentrirte Salzsäure löst das essigsaure Salz mit dunkelbrauner Farbe, und die Lösung zeigt dasselbe Verhalten, wie die bekannten Lösungen von Manganoxyd in Salzsäure.

Alkalien und Ammoniak zersetzen das essigsaure Salz vollständig.

Weingeist, 95 %, greift das Salz bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar nicht an; beim Erhitzen wird es zersetzt, und ein dunkler, voluminöser Niederschlag fällt nieder.

Wird das feste essigsaure Manganoxyd mit Schwefelammonium versetzt, so bildet sich Schwefelmangan, welches alsbald eine rothgelbe Farbe hat; beim Erwärmen wird es gelbgrün. Der Einwirkung der Luft ausgesetzt, hält sich das essigsaure Manganoxyd ganz gut, wenn die Krystallnadeln nicht gar zu fein sind; in diesem Falle wird es bisweilen merkbar verändert und nimmt eine schwarze Farbe an; namentlich bemerkt man dies, wenn das Salz während des Trocknens dem freien Zutritt der Luft ausgesetzt ist; man trocknet es daher über Kalihydrat unter einer Glasglocke.

Beim Erhitzen anf 80°—85° verlor das Salz 39,8 Proc.; wird die Temperatur auf 100°—105° erhöht, so verliert es weiter an Gewicht, und nach 35 Stunden war der Verlust 59,2 Proc.

Folgender Versuch zeigt das Verhalten bei höherer Temperatur.

0,402 Grm. essigs. Manganoxydul wurden im Porcellantiegel zuerst schwach über einem Kronenbrenner, bis Alles zusammengesintert war, erhitzt, wobei man Geruch von Aceton und Entwicklung von Wasserdampf bemerkte; danach wurde über einer Bunsen'schen Lampe bis zur schwachen Rothgluth unter Zutritt der Luft erhitzt; das dabei hinterlassene Oxyd war von fast schwarzer Farbe und wog 0,124 Grm., welche nach Behandeln mit Kaliumjodid und Salzsäure 15,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit brauchten, entsprechend einem Gehalt von 9,93 Proc. wirksamen Sauerstoffs; da das Manganoxyd, Mn_2O_3, 10,13

Proc. enthält, so besteht der Rest somit aus diesem Oxyd; erst durch starkes Glühen wird Mn_3O_4 gebildet; es ist möglich, dass das Manganoxyd, Mn_2O_3, dadurch gebildet wird, dass zuerst eine Reduction stattfindet, wobei MnO gebildet wird, welches später zu Mn_3O_4 oxydirt wird; das Mn_3O_4 vermag aber, wenn es bei niederer Temperatur gebildet worden ist, sich wieder zu Mn_2O_3 zu oxydiren, wenn es unter Zutritt der Luft schwach erhitzt wird (siehe Abschnitt III).

Dass eine solche Sauerstoffabsorption auf einem gewissen Punkte stattfindet, zeigt folgender Versuch:

0,388 Grm. essigsaures Manganoxyd wurden auf 100°—110° erhitzt; nach 48 Stunden wog es 0,165 Grm.; nach weiterem Stehen bei 200° während sechs Stunden war das Gewicht 0,159 Grm., was einem Verlust von 59,2 Proc. entspricht; nach weiterem Stehen bei 200° während 36 Stunden war das Gewicht 0,166 Grm.; wir sehen somit hier eine Gewichtsvermehrung, welche von einer Sauerstoffabsorption herrührt.

Die Analyse des Salzes gab folgendes Resultat:

0,520 Grm. wurden mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 9 Vol. Wasser) $2^1/_2$ Stunden lang gekocht; dabei zersetzt sich das Manganoxyd in MnO_2 und MnO, welches sich löst; das ungelöste Braunsteinhydrat lieferte 0,074 Grm. Mn_3O_4, entspr. 10,25 Proc. Mangan; der ganze Mangangehalt beträgt demnach 20,50 Proc. Wendet man statt Schwefelsäure Salpetersäure an, so sind die Resultate nicht so übereinstimmend; sie werden immer zu niedrig, und das Ungelöste scheint nicht ganz rein zu sein; wahrscheinlich treten hier secundäre Reactionen ein.

0,514 Grm. lieferten beim starken Glühen unter Zutritt der Luft 0,146 Grm. Mn_3O_4, entspr. 20,47 Proc. Mangan.

0,325 Grm. wurden in eine farblose Mischung von Kaliumjodid und Salzsäure gebracht, und nach Umrühren wurde das frei gemachte Jod mit $^2/_{10}$ normalem Natriumhyposulfit titrirt; von diesem wurden 12,2 Ccm. verwendet, entspr. 3,0 Proc. wirks. Sauerstoff.

0,385 Grm. brauchten, auf dieselbe Weise behandelt, 14,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 2,99 Proc. wirksam. Sauerstoff.

0,4665 Grm. wurden mit einer Lösung von chlorfreiem Barythydrat unter Umrühren längere Zeit erhitzt; nach sorgfältigem Filtriren und Auswaschen wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, und das Ganze bis zur Trockne eingedampft, mit Wasser ausgezogen, und das Filtrat von dem ungelösten kohlensauren Baryt mit Schwefelsäure gefällt; dadurch wird eine mit dem Gehalt des essigsauren Salzes von Essigsäure äquivalente Menge schwefelsauren Baryts gefällt; dieser wog 0,607 Grm., entspr. 0,3126 Grm. Essigsäure; das essigsaure Manganoxyd enthielt demnach 67,01 Proc. Essigsäure, ($C_2H_4O_2$).

Die Bestimmung der Essigsäure durch Elementaranalysen lässt sich nur mit Schwierigkeit ausführen, da das Salz schon bei sehr geringem Erhitzen zersetzt wird.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn	20,52	20,47	20,50
O	2,98	3,00	2,98
$C_2H_4O_2$	67,16	67,01	—

Jedoch muss bemerkt werden, dass das zu diesen Analysen verwendete Salz von ausgezeichneter Reinheit war, und unmittelbar nach dem Trocknen analysirt wurde; es war völlig frei von Geruch nach Essigsäure, wie auch durch wiederholtes Auswaschen mit völlig reinem Eisessig alles anwesende Manganoxydul sorgfältig ausgewaschen war. Bisweilen habe ich Produkte gehabt, welche einen geringen Gehalt an Essigsäure zeigten, welcher offenbar von einem Gehalt an Manganoxydulacetat herrührte, welches Salz gleichzeitig mit dem Manganoxydsalz gebildet wird.

Im Folgenden sind einige andere Manganoxydsalze beschrieben, deren Darstellung sehr einfach und leicht auszuführen ist.

Normales phosphorsaures Manganoxyd,

$$\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(PO)_2 + 2H_2O.$$

Wie früher erwähnt, bildet sich durch Zusatz von Orthophosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Manganoxyd in Eisessig beim Erhitzen ein lichtgrünlichgrauer Niederschlag von Manganoxydphosphat; wahrscheinlich ist dieser Niederschlag identisch mit dem von Laspeyres[1]) beim Kochen von einer wässrigen Lösung der violetten geschmolzenen Masse, welche man durch Erhitzen der höheren Manganoxyde mit Phosphorsäure erhält, erhaltenen Salz, welches er nicht näher untersucht hat; doch enthielt Laspeyres' Salz vielleicht etwas pyrophosphorsaures Manganoxydul, welches sich sehr leicht bildet, wenn man nicht reine krystallisirte Orthophosphorsäure verwendet. Das normale phosphorsaure Manganoxyd lässt sich indessen sehr leicht und in

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 322.

beliebigen Mengen darstellen, indem man reine krystallisirte Orthophosphorsäure in der dreifachen Menge Wasser löst, diese Lösung bis auf 100° erhitzt und darauf nach und nach eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul zufügt; man erhitzt jetzt über einer Bunsen'schen Lampe, indem man dafür sorgt, dass die Temperatur nicht 100° bis 110° übersteigt; die Lösung wird bald amethystfarbig und nach und nach trübe; nach einiger Zeit beginnt eine ruhige Entwicklung von Stickstoffoxyden, und gleichzeitig scheidet sich das phosphorsaure Manganoxyd in reichlicher Menge aus. Man muss die Phosphorsäure im Ueberschuss verwenden und die Mischung stetig umrühren, sonst backt der Niederschlag sehr fest an den Wänden des Gefässes; tritt dies ein, so muss man das gebildete Salz von der Schale auf solche Weise entfernen, das nichts von der hart angebackenen Krystallkruste mitfolgt; diese kann für sich abgekratzt und als besonderes Produkt gesammelt werden; sie enthält oft etwas Braunstein und besitzt eine dunklere Farbe, als das reine Produkt, welches grünlichgrau ist.

Wenn eine grössere Menge des Salzes gebildet worden ist, so decantirt man die Mutterlauge, welche beim weiteren Eindampfen häufig etwas mehr Salz geben kann, nachdem man etwas Wasser hinzugefügt hat. Der Niederschlag wird zuerst mehrmals mit Wasser durch Decantiren gewaschen, danach auf das Filter gebracht und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, wonach er an der Luft zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 100°—110° getrocknet wird.

Das auf diese Weise dargestellte Salz bildet ein grünlichgraues Pulver von mehr oder weniger dunkler Farbe; unter dem Mikroskope scheint es krystallinisch zu sein.

Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure sind beim Kochen ohne Einwirkung; dagegen wird es beim Kochen mit conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung gelöst; diese Lösung geht jedoch ziemlich langsam vor sich. Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen und bildet eine violette Lösung, welche nach Stehen einen dunkeln krystallinischen Niederschlag von Fremy's schwefel-

saurem Manganoxyd giebt. Natron zersetzt das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das phosphorsaure Salz enthält 2 Mol. Wasser, welche erst bei höherer Temperatur abgegeben werden; bei 300° bis 400° verliert es nur das Wasser Milligramm nach Milligramm, erst bei schwacher Rothgluthhitze geht alles Wasser und gleichzeitig etwas Sauerstoff fort; beim Glühen hinterlässt es pyrophosphorsaures Manganoxydul.

Wird krystallisirte Orthophosphorsäure in einem Platintiegel geschmolzen und erhitzt man auf dem Sandbade bis auf 110°, so kann man das phosphorsaure Manganoxyd darin lösen; die Lösung hat eine violette Farbe; erhitzt man weiter auf 170°—180°, indem man mehr Manganidphosphat hinzufügt, so lange dies sich einigermaassen willig löst, und lässt man danach die gesättigte Lösung 24 Stunden bei 170° bis 190° stehen, so scheidet sich oft ein penséefarbener Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung nach einer vorläufigen Analyse der Formel: $\left.\begin{matrix}Mn_2\\H_2\end{matrix}\right\}(P_2O_7)_2$ entspricht. Erhitzt man die violette Lösung längere Zeit bis auf 220° statt bei 190°, so bildet sich, wie Laspeyres auch erwähnt, ein schönes rothes krystallinisches Salz. Diese Salze sollen später näher untersucht werden.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,6165 Grm. lieferten beim Glühen 0,519 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,201 Grm. Mn oder 32,60 Proc. Mangan und 0,2595 Grm. P_2O_5 oder 42,10 Proc. Phosphorsäure.

0,244 Grm., in conc. Salzsäure gelöst, mit wenigen Tropfen Schwefligsäurewasser reducirt, und nach der Molybdänmethode behandelt, lieferten 0,1605 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1026 Grm. P_2O_5 oder 42,05 Proc.

0,722 Grm. wurden in conc. Salzsäure gelöst, mit wenig schwefliger Säure reducirt und danach mit phosphorsaurem Natron und überschüssigem Ammoniak versetzt; das dadurch gebildete phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak lieferte (corrigirt nach Fresenius) 0,605 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 32,45 Proc. Mangan.

0,464 Grm. mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 28 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 4,83 Proc. wirks. Sauerstoff.

0,569 Grm. wurden in einem trocknen Luftstrome geglüht und

die entwickelten Wasserdämpfe in dem Winkler'schen Absorptionsapparate von Schwefelsäure absorbirt; dadurch wurden 0,061 Grm. Wasser abgegeben, entspr. 10,72 Proc.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn_2	32,73	32,60	32,45
P_2O_5	42,26	42,10	42,05
O	4,77	4,83	—
H_2O	10,71	10,72	—

Arsensaures Manganoxyd, $\overset{VI}{Mn_2}.O_6.(AsO)_2 + 2H_2O$.

Dieses Salz wird dem phosphorsauren Manganoxyd völlig analog dargestellt, indem man reine Arsensäure in seiner dreifachen Menge Wasser löst und zu dieser Lösung bei 100° nach und nach eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul setzt; die Arsensäure muss im Ueberschuss angewendet werden. Man erhitzt unter stetem Umrühren auf 100°—105°; das Salz scheidet sich dann nach einiger Zeit unter Entwicklung von Stickstoffoxyden aus. Es wird zuerst durch Decantation, später auf dem Filter gewaschen, wonach es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Das arsensaure Manganoxyd bildet ein graues Pulver, welches dunkler, als das entsprechende phosphorsaure Salz ist; wie dieses löst es sich beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, während es in Salpetersäure unlöslich ist; doch geht die Lösung in Salzsäure ziemlich langsam von Statten. Alkalien und Schwefelammonium zersetzen das Salz.

Die Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Analyse:

0,259 Grm. wurden mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt; das Salz wurde nur mit Schwierigkeit gelöst; doch liess die Titrirung sich auf diese Weise mit $^2/_{10}$ normalem Natriumhyposulfit ausführen; von diesem wurden 37 Ccm. verwendet, entspr. 11,42 Proc. wirks. Sauerstoff, von welchem zwei Drittel von der Arsensäure und ein Drittel von dem Manganoxyd herrühren.

1,034 Grm. wurden mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade digerirt; das ungelöste Schwefelmangan wurde mit Schwefel vermischt und in einem Wasserstoffstrome geglüht; dabei wurden 0,423 Grm. MnS gebildet, entspr. 25,86 Proc. Mangan.

0,602 Grm. wurden bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, zuletzt wurde der Tiegel einige Augenblicke bedeckt.. das Salz verlor

dabei 12,04 Proc.; der Verlust von $2H_2O + O$ fordert 12,26 Proc.; der Rest besteht demnach aus pyroarsensaurem Manganoxyd und wog 0,5295 Grm., entspr. 0,1563 Grm. Mn und 0,3273 Grm. As_2O_5, entspr. 25,99 Proc. Mangan und 54,36 Proc. As_2O_5.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn_2	25,94	25,99	25,86
As_2O_5	54,25	54,36	—
O_3	11,32	11,42	—

Pyrophosphorsaures Manganoxyd-Natron,

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Mn_2}\\ Na_2\end{matrix}\right\} 2P_2O_7 + 10H_2O.$$

Wird essigsaures Manganoxyd in Eisessig gelöst und die Lösung in überschüssiges pyrophosphorsaures Natron gebracht, so bildet sich kein Niederschlag, sondern die Lösung nimmt eine schön rothe Farbe an; wenn die Lösung ziemlich gesättigt ist, so scheidet sich nach einiger Zeit ein rothes krystallinisches Salz aus, welches aus pyrophosphorsaurem Manganoxyd-Natron besteht; kocht man die rothe gesättigte Lösung, so scheidet sich auch ein Salz von bräunlicher Farbe aus.

Indessen ist es gar nicht nöthig, zur Darstellung des oben genannten Salzes das essigsaure Manganoxyd zu verwenden; man kann mit Vortheil die dunkle Lösung verwenden, welche man durch Zusatz von conc. Salzsäure zu dem geglühten Manganoxyd Mn_2O_3 erhält; diese Lösung wird unmittelbar nach ihrer Darstellung in eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, welches im Ueberschuss verwendet werden muss, hineinfiltrirt, und man erhält dann eine sehr dunkelrothe Lösung, aus welcher sich das Salz beim Stehen absetzt, wenn man so viel pyrophosphorsaures Natron verwendet hat, dass die Lösung keine freie Salzsäure enthält; man kann, um dies zu erreichen, auch etwas essigsaures Natron hinzufügen, doch ist dies gewöhnlich nicht nothwendig. Die beste Methode, um zu probiren, in wie weit das rechte Verhältniss zwischen pyrophosphorsaurem Natron und Manganlösung erreicht ist, besteht darin, dass man eine Probe von der rothen Lösung in einem Reagensglase bis

zum Kochen erhitzt; wird dabei ein röthlichbrauner krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge gebildet, so ist das Verhältniss wahrscheinlich das rechte; — im entgegengesetzten Falle, namentlich wenn sich ein voluminöser, nicht krystallinischer Niederschlag bildet, muss mehr pyrophosphorsaures Natron hinzugefügt werden.

Das bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedene Salz wird mit Wasser, welches mit sehr wenig Essigsäure angesäuert ist, ausgewaschen; wendet man Wasser allein an, so wird die Farbe des Salzes oberflächlich etwas bräunlich; doch scheint es bei dem Trocknen wieder die ursprüngliche Farbe anzunehmen; es wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das trockne Salz bildet ein röthliches Krystallpulver, welches sehr leicht Krystallwasser verliert, daher es auch möglich ist, dass die Krystallwassermenge mit der Temperatur, bei welcher getrocknet wird, ziemlich variabel ist; das mit 10 Mol. Wasser ausgeschiedene Salz war in 24 Stunden bei 10°—20° getrocknet; in trockner Luft verliert das Salz auch Krystallwasser.

Conc. Salzsäure löst das Salz sehr leicht mit dunkler Farbe, und die Lösung entwickelt Chlor beim Erhitzen.

Conc. Salpetersäure zersetzt beim Kochen das Salz; Braunstein wird ausgeschieden, während Manganoxydul in Lösung geht.

Conc. Schwefelsäure löst das Salz beim schwachen Erhitzen; die Lösung besitzt eine schön violette Farbe und giebt nach 24 Stunden einen Niederschlag von schönen dunklen Krystallen.

Es ist nicht ohne Bedeutung, dass man zur Darstellung des hier erwähnten Salzes auch Manganhyperoxydhydrat (welches von Manganoxydul durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure befreit worden ist) verwenden kann, indem man es mit conc. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und die dadurch gebildete braunschwarze Lösung, unmittelbar nach der Darstellung, in eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron durch Asbest hineinfiltrirt, und übrigens wie oben verfährt.

Durch diese Darstellungsweise eines Manganoxydsalzes mit Anwendung einer Lösung, welche durch Behandeln von Braunsteinhydrat mit Salzsäure erhalten ist, wird Pickering's[1]) Angabe bestätigt, dass der Braunstein mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, nicht $MnCl_4$, sondern $\overset{VI}{Mn_2}Cl_6$ bildet; auch bemerkt man deutlich, wenn man höchst conc. Salzsäure zu reinem Braunsteinhydrat unter Umrühren fügt, fast augenblicklich ein Aufbrausen von Chlor fast ebenso heftig, als wenn man einen kohlensäurehaltigen Stoff mit conc. Säure behandelt. Der Process der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein muss demnach, wie Pickering angiebt, so aufgefasst werden:

$$2\,MnO_2 + 8\,HCl = \overset{VI}{Mn_2}Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,Cl.$$

Wird das pyrophosphorsaure Manganoxyd-Natron bis 100° erhitzt, so verliert es nach und nach theilweise sein Krystallwasser; nach ein paar Stunden hatte es 15,10 Proc. Krystallwasser verloren; das auf diese Weise getrocknete Salz absorbirt Wasser aus der Luft während des Wägens. Ebenso verliert das Salz Wasser, wenn es über Schwefelsäure getrocknet wird; 0,908 Grm. verloren auf diese Weise in 48 Stunden 0,115 Grm. oder 12,67 Proc.; der Rest bis 100° während 20 Stunden erhitzt, verlor weiter 0,057 Grm.; demnach verlor das Salz im Ganzen 0,172 Grm. oder 18,94 Proc., welcher Verlust ca. 7 Mol. Wasser entspricht, während das Salz 10 Mol. Wasser enthält.

Der bei 100° getrocknete Rest wurde auf dem Wasserbade mit conc. Salzsäure behandelt und die braune Lösung mit wenig schwefliger Säure reducirt und zur Trockne eingedampft; das Eindampfen mit conc. Salzsäure wurde dreimal wiederholt, wonach der Rest wieder in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wurde; das dadurch gefällte phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak wurde nach Gibb's Methode (mit Anwendung von Fresenius' Correction) behandelt und gab 0,379 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 16,15 Proc. Mangan.

0,723 Grm. wurden mit verdünnt. Salpetersäure bis auf 100° eine Stunde lang erhitzt; das dabei gebildete Braunsteinhydrat, welches die Hälfte der im Salz enthaltenen Manganmenge repräsentirt, lieferte 0,080 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,0577 Grm. Mn; die ganze Manganmenge ist demnach 0,1154 Grm., entspr. 15,96 Proc. Mangan.

0,576 Grm. mit Jodkalium und Salzsäure behandelt, brauchten 16,9 Cem. $^1/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 2,34 Proc. wirksam. Sauerstoff.

---

[1]) Journ. of the chem. society 35.

0,266 Grm. wurden in einer Platinschale mit conc. Schwefelsäure und wenig schwefliger Säure behandelt, danach zur Trockne eingedampft; der Rest wurde in Salpetersäure gelöst und wieder zur Trockne eingedampft, sodann wieder in Salzsäure gelöst und die Lösung auf ein kleines Volum gebracht; dieses Verfahren zeigte sich nothwendig, um alle Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen; darauf wurde die Lösung nach der Molybdänmethode behandelt und lieferte dabei 0,1718 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1099 Grm. P_2O_5 oder 41,32 Proc.

0,5935 Grm. wurden auf dieselbe Weise behandelt, und aus der Lösung wurde die Phosphorsäure durch Eisenchlorid und Ammoniak gefällt; das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und zuletzt geglüht, wobei 0,1235 Grm. Na_2SO_4 gebildet wurden, entspr. 0,040 Grm. Natrium oder 6,74 Proc.

	Rechnung.	Gefunden.	
Mn_2	16,08	15,96	16,15
P_2O_5	41,52	41,32	—
O	2,34	2,34	—
Na	6,72	6,74	—

Die im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Manganoxydsalze zeigen eine grosse Analogie mit den entsprechenden Eisenoxydsalzen; besonders ist ihre Darstellungsweise der der Eisenoxydsalze völlig analog; sowohl das phosphorsaure als das arsensaure Manganoxyd lassen sich durch Behandeln von essigsaurem Salz in essigsaurer Lösung mit Phosphorsäure darstellen, aber die besonders verwendete Darstellungsweise beruht auf der Oxydation eines Oxydulsalzes mit Salpetersäure, indem man das salpetersaure Manganoxydul verwendet; diese Methode, welche in directer Form bei der Darstellung von Eisenoxydsalzen allgemein anwendbar ist, lässt sich vielleicht für mehrere Mangansalze verwenden.[1]) Das pyrophosphorsaure Manganoxyd-Natron wird auch dem entsprechenden Eisensalz analog dargestellt; doch weicht seine Zusammensetzung von der des Eisensalzes etwas ab, es gehört, wenn wir das wasserfreie Salz betrachten, völlig in die grosse Reihe von der Formel $\overset{VI}{R_2}Na_2.2P_2O_7$,

[1]) Vergl. Etard, Compt. rend. 86, 1400.

von welcher Jörgensen[1]) früher das Eisenoxydsalz dargestellt hat, während Wallroth[2]) ganz neuerdings die übrigen Salze dieser Zusammensetzung beschrieben hat.

Es scheint demnach ausser Zweifel gesetzt, dass die im Vorhergehenden beschriebenen Salze wirklich Manganoxydsalze sind, den Eisenoxydsalzen völlig analog, und dass sie nicht als Manganhyperoxyd-Manganoxyduldoppelsalze betrachtet werden können.

Zu dieser Reihe müssen wir demnach wahrscheinlich auch Fremy's schwefelsaures Manganhyperoxyd-Manganoxydul, $MnO_2 . MnO . 4SO_3 + 9H_2O$, rechnen und ihm die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Mn_2}\\ H_2\end{matrix}\right\} 4SO_4 + 8H_2O$ geben, da es sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere der vorher genannten Salze bildet. Dass Fremy's Salz durch Ammoniak und Ammoniaksalze zersetzt wird auf solche Weise, dass Manganoxydul in Lösung geht, ist kein Grund, diese Ansicht zu verwerfen, da das Manganoxyd selbst durch Chlorammonium etwas zersetzt wird, indem Manganoxydul in Lösung geht; beim Zusatz von Ammoniakwasser zu Fremy's Salz bildet sich etwas schwefelsaures Ammoniak, und dieses wirkt dann zersetzend auf das Manganoxydhydrat.

In dem folgenden Abschnitte soll das Verhalten der Manganoxyde bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Zusammensetzung des Manganoxyduloxydhydrats näher betrachtet werden, indem dabei besonders die grosse Neigung des Mangans, gegenüber Sauerstoff tetravalent zu fungiren, in's Auge zu fassen ist.

III.

Im Vorhergehenden ist öfter die Neigung des Mangans, gegenüber Sauerstoff als tetravalentes Einzelatom aufzutreten, besprochen; dieselbe kann als die eigentliche Ursache der Zersetzung des Manganoxyds durch Säuren und der relativen

[1]) Dies. Journ. [2] 16, 342.
[2]) Bull. soc. chim. 1883, S. 319.

Unbeständigkeit der Manganoxydsalze betrachtet werden. Dieses Streben, vierwerthig zu fungiren, und diesen Zustand zu bewahren, wenn er einmal erreicht ist, bemerken wir, wie bekannt, bei mehreren Gelegenheiten; in der Natur finden wir Pyrolusit in Pseudomorphosen nach Manganit, und es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass es mit weit grösseren Schwierigkeiten verknüpft ist, die Verbindung: Mn_3O_4 durch Glühen von wasserfreiem Manganhyperoxyd als durch Glühen von Manganoxydul oder seinen Verbindungen mit Kohlensäure oder organischen Säuren darzustellen. Im Folgenden sollen zuerst einige Glühungsversuche mit reinem Manganhyperoxyd und Manganoxydoxydul besprochen werden, um danach einige Erscheinungen zu erwähnen, welche mit dem oben genannten in näherer Verbindung stehen, um dabei zugleich die zur Darstellung des essigsauren Manganoxyds angewandten Manganoxyde etwas näher zn beschreiben.

2,295 Grm. reines Manganhyperoxyd wurden in einem Porcellantiegel über einer Bunsen'schen Lampe 56 Stunden und danach über einer kräftigen Iserlohner Lampe ca. 30 Stunden lang geglüht; der Verlust betrug 0,172 Grm., der Rest wog somit 2,123 Grm., während er, wenn die Umbildung zu Mn_2O_3 vollständig wäre, nur 2,084 Grm. wiegen sollte; nach $^1/_4$ Stunde Glühen vor dem Gebläse verlor es weiter 0,045 Grm., so dass es jetzt 2,078 Grm. wog; somit war es jetzt von der Zusammensetzung Mn_2O_3. Bei weiterem Glühen vor dem Gebläse verlor es weiter in $1^1/_2$ Stunde 0,047 Grm. und das Gewicht war dann 2,031 Grm., während Mn_3O_4 2,014 Grm. fordert; danach wurde der Deckel aufgelegt, und das Glühen vor dem Gebläse wiederholt, wobei nach $^1/_4$ Stunde das Gewicht 2,002 Grm. war; somit ist jetzt Mn_3O_4 partiell zersetzt; weiteres Glühen auf dieselbe Weise bewirkte, dass das Gewicht nach einer Stunde 1,977 Grm. war; das Oxyd war jetzt braunroth mit eingemengtem grünem Manganoxydul; bei weiterem Glühen wurde so viel Manganoxydul gebildet, dass der gepulverte Rest nur 0,93 Proc. wirksamen Sauerstoff enthielt, während Mn_3O_4 6,99 Proc. fordert. Eine Untersuchung des Glührückstandes zeigte deutlich, dass das Manganhyperoxyd an den am meisten

erhitzten Stellen am Boden und an den Wänden des Tiegels vollständig in grünes Manganoxydul übergegangen war, während das Oxyd auf der Oberfläche zimmtbraun wie Manganoxydoxydul war.

Ein mit dem vorhergehenden paralleler Versuch wurde in einem Platintiegel vorgenommen, indem 1,759 Grm. reines Manganhyperoxyd über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt wurde; nach 20 Stunden wog der Rest 1,5935 Grm. und bestand demnach aus Mn_2O_3 (berechnet: 1,597 Grm.); inzwischen, nach Glühen während 5 Stunden, war das Gewicht noch niedriger gewesen, indem der Rest damals 1,5855 Grm. wog; somit hat eine Sauerstoffabsorption stattgefunden, wahrscheinlich zu einer Zeit, wo der Gasdruck etwas kleiner gewesen ist. Nach dem Glühen während 20 Stunden wurde eine kräftigere Lampe angewandt, und man bemerkte dann, dass das Gewicht bald grösser, bald geringer wurde; nach ca. 75 Stunden war es 1,590, d. h. nahezu gleich der auf Manganoxyd stimmenden Zahl; der Deckel wurde jetzt aufgelegt und nach zweistündigem Glühen war das Gewicht 1,535 Grm., und das Oxyd war dann zimmtbraun wie Mn_3O_4; entfernt man den Deckel wieder und erhitzt, so bemerkt man eine Vergrösserung des Gewichts, dieses war nach 2 Stunden 1,546; auch hier bemerken wir somit eine Sauerstoffabsorption, welche auch dadurch deutlich wird, dass die Oberfläche des Oxyds, welche vorher zimmtbraun war, jetzt wieder schwarz geworden ist, namentlich in der Mitte des Tiegels, wo die Hitze nicht so stark gewesen ist, und das Manganoxydoxydul daher in einem weniger cohärenten Zustand gegenwärtig war, in welchem es sich beim Erhitzen wieder zu oxydiren vermag.

Die Fortsetzung des Versuchs gab dasselbe Resultat wie beim Glühen des Manganhyperoxyds im Porcellantiegel; beim Erhitzen im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse bildete sich zuletzt Manganoxydul. Dies hat schon Pickering[1]) u. A. früher bemerkt, er nimmt aber an, dass die Reduction von reducirenden Gasen herrührt, welche die Poren des Pla-

[1]) Chem. news 1881.

tins durchdringen. Geuther[1]) hat übrigens Manganhyperoxyd beim Glühen in einem Flintenlauf bis auf Manganoxydul reducirt; vielleicht kann auch hier die Porosität oder der Kohlenstoffgehalt des Metalls einen Einfluss haben.

Jedoch scheint aus dem erstgenannten Versuch, welcher im Porcellantiegel vorgenommen wurde, hervorzugehen, dass die Glühhitze allein genügt, um eine vollständige Reduction zu bewirken, da es kaum möglich ist, dass in diesem Falle reducirende Gase Zutritt haben konnten.

Ein Versuch wurde mit Mn_3O_4 ausgeführt, von welchem 1,171 Grm. in einem Porcellantiegel mit aufgelegtem Deckel vor dem Gebläse $1^1/_2$ Stunde erhitzt wurden; nach dieser Zeit war das Gewicht 1,097 Grm. und nach weiterem Erhitzen nach $^3/_4$ Stunden 1,090 Grm.; bei fortgesetztem Glühen gab er zuletzt einen Rest, welcher nur 1,13 Proc. wirksamen Sauerstoff enthielt. 0,560 Grm. von diesem Produkt wurden wieder auf dieselbe Weise während einer Stunde erhitzt und wogen danach unverändert 0,560 Grm.; die Oberfläche der Masse war aber jetzt zimmtbraun, während sie am Anfang des Versuchs graugrün war; somit hat der untere Theil der Masse etwas Sauerstoff abgegeben, welcher wieder von dem oberen Theil aufgenommen worden ist; reducirende Gase können demnach zwischen dem Deckel und dem Tiegel nicht Zutritt gehabt haben. Dies wurde weiter bestätigt bei einem neuen Versuche, wobei ich das Manganoxydoxydul in einem Rose'schen Tiegel mit verkittetem Deckel und porcellanenem Rohr vor dem Gebläse erhitzte; das Resultat war ganz dasselbe und hier scheint kein Zutritt reducirender Gase möglich zu sein.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Manganhyperoxyd bei starker Weissglühhitze der Luft nach und nach die Hälfte seines Sauerstoffgehalts abgiebt und in Manganoxydul übergeht; Geuther's Versuch wird dadurch bestätigt.

Bei hohen Temperaturen ist somit das Manganoxydul das beständigste von den Manganoxyden.

Dass das Manganoxydoxydul in seinem weniger cohä-

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1865, S. 226.

renten Zustand, wie oben bemerkt, Sauerstoff zu absorbiren vermag, sehen wir auch, wenn wir das nach Moissan's Methode durch Reduction von MnO_2 bei 250° im Wasserstoffstrome gebildete Manganoxydoxydul erhitzen; bringt man von diesem Produkt ein wenig in einen Porcellantiegel und erhitzt gelinde über einer Bunsen'schen Lampe, so wird, wie Moissan angiebt, Sauerstoff aufgenommen, und das Oxyd nimmt eine dunklere Farbe an.

0,4915 Grm. von diesem oxydirten Produkt brauchten nach Behandlung mit Kaliumjodid und Salzsäure 50 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprech. 8,13 Proc. wirksam. Sauerstoff; da das zum Anfang angewandte Oxyd 7,3 Proc. wirks. Sauerstoff enthielt, so sind somit beim Erhitzen 0,83 Proc. Sauerstoff aufgenommen worden.

Die im Vorhergehenden erwähnten Glühversuche geben Resultate, welche in hohem Grade von den Bedingungen abhängig sind, unter welchen sie ausgeführt werden, indem sowohl die Dicke und das Volum des Tiegels, als die Stärke der Lampen von bedeutendem Einfluss sind. Jedoch geht deutlich daraus hervor, dass das Mangan nur mit grosser Schwierigkeit von dem tetravalenten in den divalenten Zustand übergeht, während es umgekehrt häufig von dem divalenten in den tetravalenten Zustand sich umwandelt.

Wir bemerken auch diese Neigung, wenn wir das Manganoxydoxydulhydrat betrachten, welches nach Otto's Methode dargestellt wird und welches im Vorhergehenden öfter erwähnt worden ist. Hier seien einige ausführlichere Analysen von diesem Hydrat mitgetheilt, durch welche einige seiner Eigenschaften besser als früher bekannt werden.

Manganoxyduloxyd nach Otto's Methode[1]) dargestellt.

0,826 Grm. lufttrocknes Manganoxyduloxyd wurden mit verdünnter Salpetersäure bis zum Kochen während einer Stunde erhitzt; das dabei ungelöst gebliebene Manganhyperoxydhydrat lieferte 0,2735 Grm. Mn_3O_4, entspr. 33,11 Proc.

0,941 Grm. lieferten beim Glühen 0,894 Grm. Mn_3O_4; somit war der Verlust 0,047 Grm., oder 5 Proc. Wasser und überschüssiger Sauerstoff und der Gehalt von MnO = 88,36 Proc.

[1]) A. a. O.

0,817 Grm. verloren bei 100° während $2^1/_2$ Stunden 0,017 Grm. oder 2,07 Proc.

1,285 Grm. verloren beim Trocknen über Schwefelsäure in 40 Stunden 0,0225 Grm. oder 1,75 Proc.

0,368 Grm., mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 32,3 Ccm. $^2/_{10}$ normal. Natriumhyposulfit, entsprechend 0,02584 Grm. wirksam. Sauerstoff oder 7,02 Proc.; das lufttrockne Oxyd enthält demnach eben so viel wirksam. Sauerstoff wie geglühtes Mn_3O_4, welches auch aus dem Verhalten gegenüber verdünnter Salpetersäure hervorgeht; da das lufttrockne Oxyd Wasser enthält, muss somit ein Ueberschuss von Manganhyperoxyd gegenwärtig sein.

Nach diesen Analysen ist die Zusammensetzung des nach Otto's Methode dargestellten Manganoxyduloxydhydrat:

$3\,MnO$	88,36	
O	7,02	
$x\,H_2O$	4,62	(Differenz)
	100,00	

0,893 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Oxyduloxyds lieferten nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure (17 Proc. HNO_3 enthaltend) ein Manganhyperoxydhydrat, welches 0,297 Grm Mn_3O_4 gab, entspr. 23,26 Proc.

0,379 Grm. desselben Oxyds, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 34,1 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprech. 0,02728 Grm. wirksam. Sauerstoff oder 7,19 Proc.

0,5025 Grm. des bei 100° getrockneten Oxyduloxyds lieferten nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein Manganhyperoxydhydrat, welches 0,171 Grm. Mn_3O_4 oder 34,03 Proc. gab.

0,305 Grm. desselben Oxyds, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 28,3 Ccm. $^2/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit, entsprech. 0,02264 Grm. wirksam. Sauerstoff oder 7,42 Proc.

Wenn der Verlust, welchen das lufttrockne Manganoxyduloxyd durch Trocknen bei 100° erleidet, und welcher, wie oben angegeben, 2,07 Proc. beträgt, nur Wasser repräsentirt, so konnte dies nur einen sehr geringen Unterschied des Gehaltes an wirksamem Sauerstoff bewirken, indem die 7,02 Thle., welche früher im luftgetrockneten Oxyd auf 100 Thle. kamen, jetzt in 97,93 Thln. von dem bei 100° getrockneten Oxyd sich finden; demnach sollte das bei 100° getrocknete Oxyduloxyd nur 7,16 Proc. wirksam. Sauerstoff enthalten; es enthielt aber 7,42 Proc.; daher muss gleichzeitig mit dem Trocknen eine Sauerstoffabsorption stattfinden.

Otto[1]) giebt an, dass das oben erwähnte Manganoxyduloxydhydrat beim Kochen mit Salmiaklösung nicht angegriffen wird, während H. Rose[2]) für das geglühte Manganoxyduloxyd behauptet, dass es beim Kochen mit Salmiaklösung zersetzt wird, indem MnO in Lösung geht. Es schien mir wenig wahrscheinlich, dass die zwei Oxyduloxyde sich so verschieden verhalten konnten, und ich habe daher diese Frage etwas näher untersucht. Dass H. Rose's Angabe richtig ist, geht aus dem Folgenden hervor:

1,077 Grm. geglühtes Manganoxyduloxyd wurden mit einer concentrirten Salmiaklösung auf dem Wasserbade während einer Stunde erhitzt; das Filtrat von dem ungelösten Rest gab mit Schwefelammonium eine deutliche Manganreaction, und der Rest gab nach Glühen 1,056 Grm. Mn_3O_4; somit waren 0,021 Grm. oder 1,95 Proc. in Lösung gegangen.

1,249 Grm. Mn_3O_4, auf dieselbe Weise behandelt, aber zur Trockne eingedampft, verloren 0,067 Grm. oder 5,44 Proc.

1,409 Grm. Mn_3O_4 mit conc. Salmiaklösung während 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, indem das verdampfende Wasser wieder ersetzt wurde, verloren 0,064 Grm. oder 4,0 Proc.

Es ist wahrscheinlich, dass Otto's Manganoxyduloxydhydrat auch von Salmiaklösung angegriffen werden muss, und ich finde eine Stütze für diese Ansicht darin, dass dieses Oxyd, wenn es nach Otto's Angabe mit Salmiaklösung gekocht worden ist, um überschüssiges Manganoxydul zu entfernen, immer einen Ueberschuss von Manganhyperoxydhydat enthält. Um dieses Verfahren näher zu untersuchen, und zugleich um zu probiren, in wie weit die Zusammensetzung dieses Oxyds einigermaassen constant ist, habe ich eine neue Portion davon dargestellt, indem ich das Produkt nur einmal mit Salmiaklösung kurze Zeit kochte.

Das dabei gebildete schön braune Oxyduloxyd wurde nach sorgfältigem Auswaschen im lufttrocknen Zustande analysirt.

1,2755 Grm. lieferten nach dem Glühen 1,217 Grm. Mn_3O_4, entsprechend 1,1319 Grm. MnO oder 88,74 Proc.

0,567 Grm. lieferten beim Glühen in einem Sauerstoffstrome 0,559

---

[1]) A. a. O.

[2]) Handbuch der anal. Chemie, Leipzig 1876, 1, 235.

Grm. Mn_2O_3, von welchen 0,253 Grm. nach Behandeln mit Kaliumjodid und Salzsäure 31,5 Ccm. $^1/_{10}$ norm. Natriumhyposulfit brauchten, entsprechend 9,96 Proc. wirksam. Sauerstoff; 0,559 Grm. von diesem Manganoxyd entspricht demnach 0,5033 Grm. MnO oder 88,76 Proc.

0,588 Grm. brauchten, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, 50 Ccm. $^2/_{10}$ normal. Natriumhyposulfit, entspr. 6,80 Proc. wirksamem Sauerstoff.

0,559 Grm. lieferten beim Glühen im Luftstrome und Absorbiren des Wassers 0,0245 Grm. Wasser oder 4,38 Proc.

Die Zusammensetzung dieses Manganoxyduloxydhydrats ist demnach:

3 MnO	8,76
O	6,80
H_2O	4,38
	99,94

Dieses Manganoxyduloxydhydrat enthielt demnach weniger wirksamen Sauerstoff, als das früher analysirte, indem auf 95,56 Proc. wasserfreies Oxyd, welche sich darin finden, 6,80 Proc. wirksamer Sauerstoff kommen, welches 7,1 auf 100 entspricht, während wasserfreies Mn_3O_4 in reinem Zustande 6,99 Proc. fordert; der Unterschied ist somit gering.

Durch Erhitzen dieses Hydrats mit einer concentrirten Salmiaklösung (1 : 5) auf dem Wasserbade während einer Stunde kann man deutliche Mengen von Manganoxydul im Filtrat mittelst Schwefelammonium nachweisen, und der ungelöste Rest giebt nach Auswaschen und wiederholtem Behandeln mit Salmiaklösung noch mehr Manganoxydul ab. Otto's Manganoxyduloxydhydrat wird demnach von Salmiaklösung angegriffen, aber man findet bald eine Grenze, bei welcher es nicht mehr angegriffen wird; dies folgt unmittelbar aus seiner Darstellungsweise, indem das Oxyd durch Einwirkung von Manganhyperoxydhydrat auf eine ammoniakalische salmiakhaltige Lösung von Manganoxydulsalz gebildet worden ist; während der Einwirkung von Salmiaklösung auf das Oxyduloxydhydrat muss bald ein Punkt eintreten, wo man eine solche ammoniakalische salmiakhaltige Lösung von Manganoxydulsalz bekommt, während der ungelöste Rest etwas Manganhyperoxydhydrat enthält; von diesem Augenblick an findet eine Rückbildung von Manganoxyduloxyd statt, und der Rest wird nicht mehr von Sal-

miaklösung angegriffen. Daher wird das nach Otto's Methode durch wiederholtes Auskochen mit Salmiaklösung gereinigte Oxyduloxydhydrat nicht von Salmiaklösung angegriffen, aber es enthält, wegen dieser Darsellungsweise, ein wenig Manganhyperoxydhydrat.

Wird das auf die oben angeführte Weise dargestellte Manganoxyduloxydhydrat, welches 6,80 Proc. wirks. Sauerstoff enthielt, in einem Platintiegel im Sandbade auf 300° bis 330° erhitzt, so nimmt es sehr viel Sauerstoff auf; 1,0582 Grm., welche auf diese Weise ca. 12 Tage lang behandelt wurden, hatten nach dieser Zeit eine schwarze Farbe angenommen und wogen danach 1,0862 Grm.; 0,372 Grm. von diesem schwarzen Oxyd brauchten nach Behandeln mit Kaliumjodid und Salzsäure 51,6 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprechend 11,09 Proc. wirksam. Sauerstoff; die Oxydation ist somit über die Bildung von Mn_2O_3 hinausgegangen; doch kann sie niemals bis zur Entstehung von MnO_2 schreiten, da dieses Oxyd schon bei 210° etwas Sauerstoff abgiebt. J. Post hat früher diese Versuche mit Otto's Manganoxyduloxydhydrat gemacht und giebt an, dass es so viel Sauerstoff bei 250° — 300° aufnimmt, als einem Gehalt von 56,9 Proc. MnO_2 entspricht.

Der natürlich vorkommende Manganit vermag auch Sauerstoff aufzunehmen, wenn man ihn im fein gepulverten Zustande mit Wasser anfeuchtet und dann bei 100° trocknet, und diese Behandlung täglich längere Zeit wiederholt. Ich habe auf diese Weise einen Manganit vier Wochen lang behandelt, und nach dieser Zeit enthielt er 9,73 Proc. wirksamen Sauerstoff, während er am Anfange nur 9,18 Proc. wirksamen Sauerstoff enthielt; es scheint somit, dass ein Anfeuchten mit Wasser und darauf folgendes Trocknen genügt, um eine Oxydation der Manganoxyde zu bewirken. Vielleicht spielt dies in der Natur eine Rolle; wir finden Pyrolusit in Pseudomorphosen nach Manganit.

Ich schliesse jetzt diesen Abschnitt meiner Arbeit über die Manganoxyde, wo ich wesentlich das Verhältniss des Manganoxyds zur Eisenoxydgruppe und die Tetravalenz des Mangans besprochen habe; ich bin zur Zeit mit der Unter-

suchung über die Stellung des Mangans zur Platin-Siliciumgruppe beschäftigt; Nicklès' Untersuchungen haben uns hier eine interessante Grundlage für weitere Arbeiten gegeben.

Schliesslich spreche ich Herrn Dr. S. M. Jörgensen meinen herzlichsten Dank aus für die Bereitwilligkeit, womit er Alles, was zu diesen Untersuchungen nöthig war, zu meiner Verfügung gestellt hat.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1883.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

II.

(Zugleich Fortsetzung des Bd. **27**, S. 497 abgebrochenen Aufsatzes: „Was ist Isatin?")

Eingangs seiner mit Oeconomides veröffentlichten Abhandlung[1]) über Isatin sagt Baeyer[2]) Folgendes:

„Die Geschichte der Experimental-Untersuchungen auf „dem Gebiete des Indigos hat genugsam gelehrt, wie wenig „man sich dabei auf Analogieen, die anderen Zweigen der „organischen Chemie entlehnt sind, verlassen kann, und so „wird es denn auch hier nicht Wunder nehmen, wenn die „nachfolgenden Thatsachen zeigen, dass das Isatin etwas „ganz anderes ist, als die meisten Chemiker geglaubt haben."

Ich kann mir nicht versagen, diesen Satz, welcher, rasch gelesen, unverfänglich scheint, unter das Secirmesser

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2093.

[2]) Der Kürze halber adressire ich mich im Nachfolgenden an Herrn Baeyer allein, welcher für den Inhalt dieser Abhandlung wohl auch hauptsächlich die Verantwortung übernimmt. H. K.

zu nehmen. Der Leser wird sich nachher wundern, wie viel Irriges und Falsches, gepaart mit Selbsttäuschung, der Schreiber mit jenen harmlos scheinenden Worten aussagt.

Ich stelle den letzten Satz voran, dessen Sinn folgender ist:

Bisher hat Niemand gewusst, was Isatin ist, ich (Baeyer) habe „durch die nachfolgenden Thatsachen“ gezeigt, dass es etwas ganz anderes ist, als die meisten Chemiker geglaubt haben.

Ich frage, was haben denn die meisten Chemiker vom Isatin geglaubt, und was glauben Sie, Hr. Baeyer, jetzt, nach Ihren neu gewonnenen Thatsachen, vom Isatin?

Die Sache liegt thatsächlich so: Ein Theil der Chemiker hat sich bescheiden beschieden, vom Isatin vorerst nicht viel mehr zu kennen, als seine empirische Zusammensetzung und seine Beziehungen zu verschiedenen anderen Körpern, es zukünftigen Forschungen überlassend, auch über seine rationelle Zusammensetzung, seine chemische Constitution, Licht zu verbreiten. Zu diesen Chemikern habe auch ich gehört; dieselben zählen indessen nicht zu „den meisten“ Chemikern, von denen Baeyer spricht.

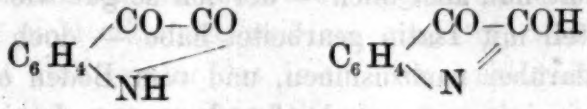
Was haben nun aber diese „meisten“ Chemiker geglaubt? Die Antwort ist: Nichts mehr und Nichts weniger als das, was Kekulé und Baeyer, sodann noch Emmerling und Engler ihnen vorgemalt haben. Ich erinnere mich wenigstens nicht, von irgend einem der „meisten Chemiker“ über das Isatin eine andere Vorstellung aussprechen gehört zu haben, als was denselben von den beiden Ersteren vorgespiegelt ist, wenn hier überhaupt von Vorstellungen, von Ideen die Rede sein kann. Ideen über Isatin haben Kekulé und Baeyer bis heute nicht, sonst hätten sie doch gewiss den Versuch gemacht, wenigstens eine derselben mit Worten auszusprechen.

Baeyer hätte deshalb offen und ehrlich sagen sollen und sagen müssen statt, was die meisten Chemiker vom Isatin geglaubt haben: was ich mit Kekulé bislang geglaubt habe!

Nun kommt die zweite Frage: Was glaubt Baeyer

nunmehr vom Isatin, nachdem er die chemische Literatur mit einer Anzahl neuer Thatsachen bereichert, in seinem Formelbilde das Symbol für ein Atom Wasserstoff von der früheren Stelle an eine andere gerückt, und die vier Striche seiner Hieroglyphe um einen vermehrt hat?

alte Hieroglyphe: neue Hieroglyphe:



Ich will meine Frage präcisiren, um Hrn. Baeyer den Einwand abzuschneiden, dieselbe sei zu allgemein gestellt. Ich frage also:

1) Zu welcher Körperklasse rechnen Sie jetzt das Isatin?

2) Welche sind die näheren Bestandtheile des Isatins?

3) Welche Vorstellungen machen Sie sich von den Functionen, welche die näheren Bestandtheile, insbesondere das Stickstoffatom, des Isatins haben?

4) Sie sagen, das Isatin ist inneres Anhydrid der Isatinsäure. Wer eine neue Bezeichnung für eine ganze Körperklasse, zumal ein so vages und von vornherein so unverständliches Wort, wie „inneres Anhydrid“ in die Wissenschaft einführt, ist verpflichtet, eine allgemein verständliche Definition davon zu geben. Also, Hr. Baeyer,

Was verstehen Sie unter: „*Inneres Anhydrid*“?

Ich weiss, auf keine dieser Fragen bekomme ich eine Antwort, weil Sie dieselben nicht beantworten können.

Sie werden sich damit entschuldigen, wie Sie Eingangs Ihrer citirten Abhandlung schon gethan haben, dass es an Analogiefällen fehle, d. h. an auf anderen Gebieten der Wissenschaft erworbenen Erfahrungen, welche zur Beurtheilung

---

[1]) Definiren ist eine der schwachen Seiten der Structurchemiker, die ja mit Vorliebe sich thunlichster Unklarheit der Vorstellungen, wie ihrer Ausdrücke, befleissigen.

und Ermittelung der Zusammensetzungsweise des Isatins den Schlüssel liefern.

Ich bin ganz dieser Meinung, und es ist mir schon seit Jahren klar, dass das Isatin eine Substanz ist, welche nicht in den Rahmen von bekannten, gut studirten Körpergruppen passt.

Das hat nun aber mich — der ich so gut wie gar nicht experimentell mit Isatin gearbeitet habe — doch nicht abgehalten, darüber nachzusinnen, und vom Boden exact chemischer Principien aus nachzuforschen, was Isatin sei, zu welcher Körperklasse wir es zählen sollen, und wodurch es sich von anderen Verbindungen unterscheide.

Ist dieser Versuch, das Problem zu lösen, vielleicht nicht durchaus gelungen, und auch wenn sich später herausstellen sollte, dass Isatin nicht, wie ich mir denke, Stickstoffbenzoyl-Formyl, noch, wie v. Meyer meint, Stickstoffbenzoyl-Carbinol ist[1]), so haben wir doch wenigstens einen Versuch gemacht, über die Zusammensetzungsweise des Isatins Licht zu erhalten, und haben unsere Vorstellungsweise durch klare Worte ausgedrückt.

Baeyer, von dem das Isatin seit Jahren experimentell bearbeitet ist, hat das nicht vermocht, hat nicht einmal einen Anlauf dazu genommen, weil, wie er sagt, es ihm an Analogieen fehlte; Alles, was er in dieser Richtung leistete, beschränkt sich auf das Malen von unverständlichen und von ihm selbst unverstandenen Hieroglyphen; und weshalb? weil ihm, wie ich darlegen werde, das Zeug für exactwissenschaftliche Forschung abgeht.

Als Griess in meinem Laboratorium die Diazoverbindungen entdeckte, fehlte es auch gänzlich an Analogiefällen, das hat uns aber damals nicht abgehalten, zu versuchen, diese bis dahin ungewöhnliche Zusammensetzung zu erklären. Wir fanden die Erklärung in der Hypothese, dass die Diazoverbindungen zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff ersetzt enthalten.

Als Kekulé die Entstehung der Glycolsäure aus Mono-

[1]) Dies. Journ. [2] **27**, 496.

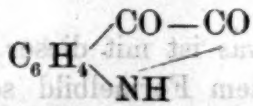
bromessigsäure entdeckte, war er, in typischen Vorurtheilen befangen, nicht im Stande, ihre Zusammensetzungsweise zu verstehen, ich habe ihn damals von meinem Standpunkte aus schnell darüber belehrt, dass sie Oxyessigsäure sei etc.

Als Friedel in dem Produkte der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Aceton einen neuen Alkohol entdeckte, dessen Existenz ich bereits vorausgesagt hatte, dessen Natur er dennoch nicht erkannte, weil ihm zur Interpretation, eben so wie jetzt Baeyer für das Isatin, der Analogiefall fehlte, konnte ich ihm von meinem Standpunkte aus, ohne selbst ein einziges Experiment angestellt zu haben, sagen, was sein Acetonalkohol sei, dass derselbe zu der Classe der secundären Alkohole gehöre u. s. f.

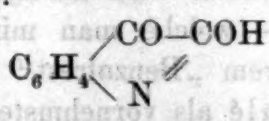
Das hat sich viele Male wiederholt. Kekulé wie Baeyer haben nach Analogieen, nach Mustern sich umgesehen, aber nie selbst die Schlüssel zur Interpretation neuer, ungewohnter Fälle gefunden.

Doch, um Hrn. Baeyer nicht Unrecht zu thun, will ich hier die Interpretation, welche nächst Kekulé er von der Zusammensetzungsweise des Isatins gegeben hat, darlegen.

Als die intimen Beziehungen des Isatins zur Isatinsäure erkannt waren, vermeinte Baeyer seine Aufgabe als Interpret dadurch erfüllt zu haben, dass er ersteres als „Inneres Anhydrid“ der Isatinsäure proclamirte, und dass er das, wenn ich nicht irre, zuerst von Kekulé gemalte Formelbild für das Isatin:



adoptirte. Dieses Bild hat nun kürzlich auf Grund „neu gewonnener Thatsachen“ einem anderen weichen müssen von folgendem Aussehen:



Dasselbe unterscheidet sich von jenem dadurch, dass das vorher — um mich Baeyer's trivialer Ausdrucksweise zu bedienen — am Stickstoff **sitzende** Wasserstoffatom eine

Etage höher gestellt ist, nun an dem einen CO hängt, und dass dafür das N mit einem Strich mehr decorirt ist.

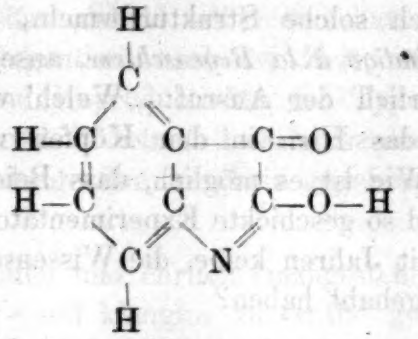
Baeyer hat nirgends ausgesprochen, welche chemische Gedanken in diesem Formelbilde liegen. Ich will das für ihn thun, so weit ich es vermag, und so weit ich mich auf's Uebersetzen von Structurformeln verstehe. Das letzte Formelbild sagt Folgendes aus:

Das Isatin besteht aus zwei zweiwerthigen, und zwei dreiwerthigen „Gruppen", um ausnahmsweise durch den Gebrauch auch dieses unbestimmten und deshalb in der modernen Chemie sehr beliebten Wortes, Baeyer eine Concession zu machen. Die zwei zweiwerthigen sind: C_6H_4 und CO, die zwei dreiwerthigen: COH und N.

Diese vier Gruppen sind, wie das Formelbild aussagt, unter einander so verbunden, dass an der zweiwerthigen Gruppe C_6H_4 mit einer ihrer zwei Affinitäten die zweiwerthige Gruppe CO und mit der dritten Affinität das dreiwerthige N sitzt (klebt, hängt, geleimt, verkittet ist, oder wie Kekulé und Baeyer sonst sich auszudrücken lieben), dass weiterhin die zweite Affinität der Gruppe CO durch „Anlagerung" an die dreiwerthige Gruppe COH befriedigt ist, und dass endlich, um mich wieder der Baeyer'schen Sprache zu bedienen, das N seine beiden, noch ungebrauchten Angelhaken nach dem C der dreiwerthigen Gruppe COH auswirft, sich damit in die beiden, noch vacanten Stellen einhakt.

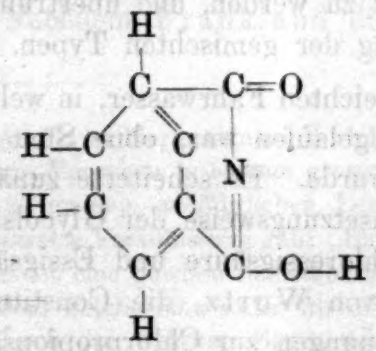
Nun frage ich, was ist mit dieser Erklärung jenes Formelbildes und mit dem Formelbild selbst gewonnen, sind wir damit auch nur einen kleinen Schritt weiter gekommen, und — was ist denn nun Isatin?

Noch viel complicirter wird die Erklärung des Formelbildes vom Isatin — welche man mir erlassen wird —, wenn man sie mit ihrem „Benzolrest" noch weiter auflöst, wenn man, was Kekulé als vornehmste Aufgabe der Strukturchemie erklärt, auf die Elemente zurückgeht, wodurch Baeyer's Formel des Isatins dann folgendes Aussehen gewinnt:

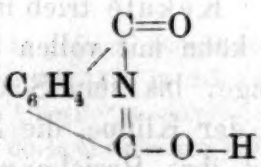


Die Elasticität dieser Formelbildnerei ist so gross, dass ich mit ihr im Handumdrehen, ohne es zu ahnen, ein neues, isomeres Isatin entdeckt habe, und die Möglichkeit der Existenz noch anderer (Ortho-, Para-, Meta-)Isatine klar vor Augen sehe! — Wenn das Ganze nicht schaale Spiegelfechterei, wenn das Malen solcher Formelbilder mehr als geistlose, mechanische Handarbeit wäre, so könnte ich stolz sein auf diese, mir in den Schooss gefallene Entdeckung, welche Kekulé und Baeyer sich haben entgehen lassen.

Diese meine Strukturhypothese von der Constitution des zweiten Isatins, welche ich dem Studium der Baeyer'schen Bildwerke verdanke[1]), welche ich aber leider eben so wenig, wie er die seinige, in verständliche Worte zu kleiden vermag, drückt sich in folgenden beiden, mehr oder weniger aufgelösten Formelbildern aus:



und



[1]) Man spricht bereits von Baeyer's Münchener chemischen Malerschule, und einer von Baeyer veranstalteten Fortsetzung der Münchener (chemischen) Bilderbogen.

Wenn ich solche Strukturformeln, obenan Baeyer's Formel für *Indigo à la Regenschirm*, ansehe, so entschlüpft mir unwillkürlich der Ausruf: „Welch' wunderbare Blasen treibt doch das Hirn in den Köpfen von Kekulé und Baeyer!" Wie ist es möglich, dass Beide, von Natur gut veranlagt, und so geschickte Experimentatoren, nie eine oder wenigstens seit Jahren keine, die Wissenschaft wirklich fördernde Idee gehabt haben?

Um das zu verstehen, muss man der Geschichte der Chemie während der letzten 30 Jahre aufmerksam folgen.

Kekulé, dem Baeyer stets Trabant geblieben ist, hatte sich durch das bestechende Aeussere der Gerhardt'schen Typentheorie, welche wenig zu denken gab, gewinnen lassen. Er konnte sich nicht entschliessen, den von Berzelius vorgezeichneten Weg chemischer Forschung zu gehen, welcher allerdings beschwerlicher ist, und Nachdenken erfordert, und mochte sich mit den Principien der Radicaltheorie, auch nachdem dieselbe von mir modificirt, und nachdem dargethan war, dass die zusammengesetzten organischen Radicale, entgegen der früheren Annahme, nicht unveränderliche Atomcomplexe sind, nicht befreunden. Er unterstützte Gerhardt in der Intention, die Chemie zu einer beschreibenden, mechanisch-classificirenden Wissenschaft zu machen, wenn überhaupt dieses Streben Anspruch darauf machen kann, wissenschaftlich genannt zu werden, und übertrumpfte denselben mit seiner Erfindung der gemischten Typen.

Kekulé trieb in diesem seichten Fahrwasser, in welches er kühn mit vollen Segeln eingelaufen war, ohne Steuer so lange, bis sein Schiff leck wurde. Es scheiterte zunächst an der Klippe, die Zusammensetzungsweise der Glycolsäure und ihre Beziehungen zur Chloressigsäure und Essigsäure, ferner, nach dem Vorgange von Wurtz, die Constitution der Milchsäure und ihre Beziehungen zur Chlorpropionsäure und Propionsäure, trotz ihrer Einfachheit, richtig zu interpretiren. Ist doch die Typentheorie, wie nachher auch die Strukturchemie, immer steril, und nicht im Stande gewesen, die einfachsten Verhältnisse zu erklären!

Kekulé sah das alsbald selbst ein, hat es aber nicht zugestanden, im Gegentheil nach der Zeit, wo er von der Unzuträglichkeit und Unproductivität der Typentheorie sich längst überzeugt hatte, in seinem Lehrbuche der organischen Chemie sich noch lange den Anschein gegeben, als halte er daran fest.[1])

Anstatt das offen und ehrlich einzugestehen, wurde die Typentheorie sang- und klanglos zu Grabe getragen, todtgeschwiegen. Kekulé hielt Umkehr, aber lenkte nicht in die von Berzelius vorgezeichnete Bahn ein, in deren Verfolgung ich mit meinen Schülern viele Jahre zuvor und später, schöne Früchte erzielt habe; er schoss über das Ziel hinaus, und wurde Begründer der mechanischen Chemie zweiter Auflage, welche den Namen Strukturchemie erhalten hat, und welche, trotzdem dass Baeyer ihm auf's Kräftigste secundirte, an Ideen eben so unproduktiv geblieben ist, wie die selige Typentheorie.

Gerhardt, mit ihm Kekulé und nach diesem Baeyer, wollten nicht zugestehen, dass zusammengesetzte Radicale in den organischen Verbindungen existiren und darin eine ähnliche Rolle spielen, wie die elementaren Atome in der organischen Chemie, dass eben sie, als Ganzes, die Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaft für die Elemente sind, welche damit in chemische Verbindung treten.

Nachdem Frankland die Lehre von der Sättigungs-

---

[1]) Er ist hierin seinem Vorbilde Gerhardt gefolgt, dessen sonderbares Vorgehen in seinem grossen Lehrbuche, mir 1854 in der Vorrede zu meinem ausführlichen Lehrbuche der Chemie zu folgendem Schlusssatze Veranlassung gab: „Bei Abfassung eines chemischen Lehrbuches ist eine gewisse Selbstüberwindung erforderlich, um nicht Hypothesen, welche man selbst für die wahrscheinlich richtigen hält, die aber noch der weiteren Begründung bedürfen, zu bevorzugen. Ich habe mich bestrebt, nicht in diesen Fehler zu verfallen, aber ich habe es nicht ebenso über mich vermocht, wie es in einem neueren Werke (Traité de Chimie organique, par Charles Gerhardt) geschehen ist, Ansichten in den Vordergrund zu stellen, welche von dem Verfasser selbst für falsch gehalten werden.

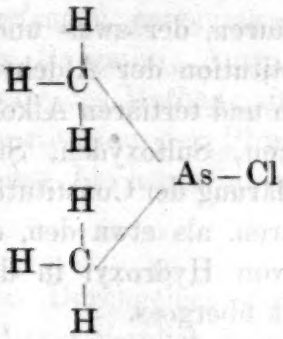
capacität aufgestellt und durch Thatsachen überreich begründet hatte, nachdem wir zusammen dargelegt hatten, dass der Kohlenstoff in der Mehrzahl seiner Verbindungen als vierwerthiges Element fungirt, griff Kekulé diese Erkenntniss mit Lebendigkeit auf[1]), und lehrte, man müsse, um die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen zu verstehen, auf die Werthigkeit der Atome zurückgehen.

Was Frankland und ich längst als etwas Selbstverständliches angesehen hatten, dass nämlich das Acetyl ein einwerthiges Radical ist, weil die Sättigungscapacität seines zweiwerthigen Carbonyls, nachdem es ein Atom Methyl aufgenommen hat, noch nicht, und eben so wenig befriedigt ist, wie die des einwerthigen Kakodyls, welches ein Atom dreiwerthigen Arsens mit nur zwei Atomen Methyl verbunden enthält, das vermeinte Kekulé dadurch erst klargelegt, das glaubte er dadurch bewiesen zu haben, dass er die elementaren Atome unter sich durch eben so viele Striche verband, als jedes derselben in der Verbindung chemische Affinitäten hat, und das entsprechende Bild auf Papier malte.

Ich habe meine Auffassung von der Zusammensetzungsweise der Kakodylverbindungen, unter diesen beispielsweise des Kakodylchlorids im Jahre 1848, ausführlicher 1849 im Handwörterbuche der Chemie klar dargelegt, und derselben durch die leicht verständliche Formel: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}AsCl$ symbolischen Ausdruck gegeben. Kekulé und Baeyer haben diese meine Ansicht, wie überhaupt die meisten meiner Ideen, zumeist stillschweigend, acceptirt, hernach aber noch eigenen Senf hinzugethan, und z. B. jene von mir für das Kakodylchlorid gewählte Formel nach den Schablonen der Strukturchemie durch ein Bild substituirt, verballhornisirt, welches etwa so aussieht:

---

[1]) Bekanntlich hat Kekulé grosse Anstrengungen gemacht, jene Entdeckung Frankland's zu annectiren und für sein Eigenthum auszugeben, hernach, um doch Etwas mit Recht Sein nennen zu können, das nun auch schon verflossene Dogma der constanten Valenz erfunden.



Genug davon!

Anknüpfend an das zuvor über Acetyl und Kakodyl Gesagte ist noch zu bemerken und wohl in Acht zu nehmen, dass nicht Kekulé die chemische Constitution der Essigsäure und der Kakodylverbindungen erforscht hat, und dass keine der Ideen, womit er und Baeyer Hypothesen aufzubauen versucht haben, ihren Köpfen entsprungen ist — von der Fiction und der Mechanik des famosen Benzolrings darf ich wohl schweigen, da in der Wissenschaft für solche Spielereien kein dauernder Platz ist —, dass vielmehr Hofmann, Frankland und ich selbst mit unseren Schülern es gewesen sind, welche ihnen zu ihren chemischen Arbeiten die Schlüssel in die Hände gegeben haben, durch welche sie in den Stand gesetzt wurden, „nach Analogien" zu arbeiten.

Es ist einmal Zeit und geboten, die Bescheidenheit bei Seite zu stellen, und so frage ich, welchen Antheil haben Kekulé und Baeyer an der Entwickelung unserer heutigen Ansichten über die chemische Constitution der primären, secundären und tertiären Ammoniake, wozu Hofmann den Schlüssel gefunden hat, welchen Antheil haben sie an Frankland's Lehre von der Sättigungscapacität der Elemente in ihren Verbindungen, ausser dem, dass Kekulé mit Misserfolg versuchte, dieselbe sich anzueignen, und dass er sie durch seine in's Wasser gefallene Fiction von der constanten Valenz corrumpiren wollte.

Welchen Antheil haben die Beiden an der Begründung und Erkenntniss der Constitution der fetten und aromatischen

Säuren als Carbonsäuren, der zwei- und dreibasischen Carbonsäuren, der Constitution der Aldehyde und Ketone, der primären, secundären und tertiären Alkohole, welchen an den Sulfonsäuren, Sulfonen, Sulfoxyden, Sulfinsäuren, Sulfinen, welchen an der Aufklärung der Constitution der Amidosäuren, Diazosäuren, Oxysäuren, als etwa den, dass Kekulé seiner Zeit die Annahme von Hydroxyl in der Glycolsäure und Milchsäure mit Spott übergoss.

Wer hat ihnen die selbst nicht verstandenen Ergebnisse der eigenen Versuche interpretirt?

Baeyer beklagt den Mangel an Analogiefall, und gesteht ein, dass es ihm dadurch, auch nach vieljährigen Arbeiten über Isatin und die verwandten Verbindungen nicht möglich gewesen sei, die Zusammensetzungsweise dieses Körpers zu ermitteln.

Wahrlich ein schlechtes Zeugniss für seine Leistungsfähigkeit. Es war seine Aufgabe, — und Niemand hat sich aus übergrosser freundlicher Rücksichtsnahme auf ihn hineingemischt, — festzustellen, was die Ursache und wie es zu erklären sei, nicht blos, dass das Isatin etwas ganz Anderes ist, als er bislang geglaubt hat, sondern was es denn wirklich ist.

Baeyer vermag das nicht, er überlässt die Ermittelung des Schlüssels zu diesem Räthsel anderen Chemikern.

Und warum kann er wie Kekulé das nicht leisten? Weil Beiden der Sinn für exacte Wissenschaft abhanden gekommen ist, oder wohl richtiger, weil sie, erst in der geistlosen Typentheorie, dann in der eben so geistlosen unproduktiven, mechanischen Strukturchemie befangen, ganz und gar verlernt haben, chemisch zu denken. Sie verstehen nur noch, nach Analogien, nach Schablonen zu arbeiten, nicht geistig selbst zu produciren.

Ein paar schöne, folgewichtige Ideen sind indessen doch, was ich gern anerkenne, in neuerer Zeit aus Baeyer's Laboratorium hervorgegangen, aber es sind nicht Baeyer's Ideen. Ich meine die von den Gebrüdern Fischer zu einer Zeit, wo ihr chemisches Urtheil durch Baeyer's Einfluss

noch nicht ganz gefangen genommen war, gewonnene Erkenntniss, dass das Rosanilin, Aurin und die verwandten Verbindungen Derivate des Methans sind, sodann Hessert's Entdeckung der Constitution der Phtalide, deren geistigen Inhalt Baeyer selbst bis heute nicht begriffen zu haben scheint.

Beim kritischen Durchgehen der Baeyer'schen Abhandlung wird der Leser peinlich berührt durch die Unklarheit seiner Gedanken, den Mangel an Logik und durch die schülerhafte formale Behandlung des Stoffes, woran bisher alle seine Scripturen, von der berühmten Rede an, welche er vor wenigen Jahren vor der Münchener Academie hielt, laboriren, so dass es wirklich den Anschein hat, es fehle Baeyer, wie an solider chemischer, so auch an allgemeiner Bildung.

Gleich der erste Satz der angezogenen Abhandlung S. 2093, welcher lautet: „Trotzdem über die Constitution des Isatins schon viel gearbeitet und noch mehr speculirt ist etc.", ist ohne Ueberlegung geschrieben. Ueber das Isatin, seine Bildungsweisen, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, sein chemisches Verhalten etc. sind viele Versuche angestellt, aber Arbeiten über seine Constitution, d. h. Arbeiten, welche bezwecken, klare Vorstellungen über die Constitution desselben experimentell auf ihren Werth und Haltbarkeit zu prüfen, sind nicht gemacht worden.

Kekulé, dem nachgesagt wird, er habe über die Constitution des Isatins Licht verbreitet, hat weiter nichts gethan, als ein Strukturformelbild entworfen, Baeyer auch nicht mehr, als dass er dieses, von ihm adoptirte Bild um einen Strich bereicherte, und das Zeichen für ein Atom Wasserstoff avanciren liess (s. S. 39 ff.); Emmerling und Engler haben vor 13 Jahren in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1870; Bd. 3, S. 890) auch Strukturformeln für Isatin und Indigo drucken lassen, aber keiner von allen hat bis heute zu sagen, mit Worten auszusprechen vermocht, welchen Sinn ihre Strukturformeln haben.

Die Behauptung, es sei über die Constitution des Isatins viel gearbeitet, ist falsch, aber im Zusammenhange mit dem unmittelbar folgenden Satz wohl dazu angethan, den unerfahrenen Leser glauben zu machen, es sei jetzt Baeyer mit jenem Manöver gelungen, die wahre Constitution des Isatins festzustellen.

In diesem zweiten Satze stösst man auf das Wort: „Isatinsynthese“ (statt Synthese des Isatins); gleich darauf folgt: „Orthoamidophenylglyoxylsäure“. — Ich meine, man soll die Leichtigkeit der Wortbildungen, welche unsere Sprache gestattet, nicht missbrauchen. Wer sich erlaubt, Isatinsynthese zu sagen, wird nicht Anstand nehmen, von „Orthoamidophenylglyoxylsäuresynthese“ zu reden.

Man liest auf derselben Seite: „Zu einem Gemisch von eiskaltem Wasser in fein gepulvertem Isatin etc.“ Ich bin gern geneigt, in diesen Worten einen Druckfehler zu vermuthen (dass nämlich statt „und“ „in“ gesetzt ist), aber in Baeyer's Abhandlungen kommen so viele unverständliche Dinge vor, dass man unmöglich überall das Vorhandensein von Druckfehlern supponiren darf.

In den Zeilen 6 und 7 v. u. folgt dicht hinter einander: „die so erhaltene Masse“ und „die so erhaltene Benzollösung“. — Der Schriftsteller, welcher ein wenig auf sich hält, vermeidet solche Ohr und Auge beleidigende Wiederholungen.

Man sagt auch nicht, was S. 2094 oben steht: „der noch nicht veröffentlichte Schmelzpunkt des Isatins“.

Ein anderer sprachlicher Fehler findet sich auf derselben Seite (vierter Absatz). Dort steht: „Nädelchen, welche bei der Analyse Zahlen gaben.“ — Wer richtig deutsch sich auszudrücken bemüht ist, sagt nicht: die Nädelchen gaben bei der Analyse, sondern correcter: „Nädelchen, deren Analyse Zahlen gab“.

Man sagt auch nicht: „Zahlen, welche in der Mitte zwischen den für das Isatin und den für den Methyläther verlangten liegen.“ Wer verlangt hier überhaupt etwas? —

Der sprachlich Gebildete drückt sich etwa so aus: „Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen den Procentgewichtszahlen für das Isatin und für dessen Methyläther."

Mancher, welcher diese Ausstellungen liest, wird meinen, es sei kleinlich, darüber Baeyer öffentlich Vorhalt zu machen; ich gebe indess zu bedenken, dass Baeyer kein Gymnasiast ist, welchem man solche Fehler allenfalls noch nachsehen kann, sondern Professor an einer der grösseren deutschen Universitäten und Leiter eines der grössten chemischen Laboratorien, von dem man verlangt, dass er seinen zahlreichen chemischen Schülern auch in sprachlicher Hinsicht ein leuchtendes Vorbild sei, welche von ihm lernen sollen, nicht nur, wie man logisch chemisch denkt, sondern auch, wie man das Gedachte in verständlicher Sprache correct ausdrückt.

Meine Kritik wird ihn selbst nicht bessern, denn Baeyer lernt schon nicht mehr Deutsch schreiben, aber sie wird doch manchem jungen Chemiker die Augen öffnen, ihn mahnen, dass er sich des correcten Gebrauchs unserer Sprache befleissige.

Ich schreite in meinem kritischen Gange durch Baeyer's Abhandlung fort, und lenke die Aufmerksamkeit des Lesers auf das, was er S. 2094 über sein Methylisatoid sagt. — Baeyer hat gefunden, dass der Methyläther des Isatins sich nach einiger Zeit zersetzt und in einen gelben Körper übergeht, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, dass derselbe aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nädelchen krystallisirt, und dass dessen procentische Zusammensetzung nahezu in der Mitte liegt zwischen der des Isatins und des Methylisatins.

Baeyer nennt den Körper Methylisatoid, und erachtet ihn als Condensationsprodukt, er sagt, das Methylisatoid ist offenbar ein Condensationsprodukt.

Was verstehen Sie, Herr Baeyer, unter Condensationsprodukt? Bislang sind allgemein diejenigen Produkte so bezeichnet, welche aus zwei oder mehreren Molekülen einer Ver-

bindung durch Vereinigung zu einem neuen Molekül unter Austritt von Wasser hervorgehen. In diesem Sinne sind Phoron und Mesitylen Condensationsprodukte des Acetons genannt. — Sie missbrauchen das Wort zur Bezeichnung des Körpers, welcher aus zwei Molekülen Methylisatin unter Ausscheidung von Methylen, CH_2, hervorgeht, und welcher als Verbindung von gleichen Molekülen Isatin und Methylisatin angesehen werden kann. Sie bringen hiermit wiederum Verwirrung in unsere Begriffe; oder können Sie uns eine andere, präcise Definition von „Condensationsprodukte" geben? [1])

Das Definiren ist Baeyer's Sache nicht, und so werden wir wohl vergebens auf solche warten müssen, mindestens eben so lange, bis wir eine correcte Definition von „Inneres Anhydrid" erhalten. — Wozu auch Begriffe, wo Schlagworte zur Verfügung stehen? Und ich füge hinzu: wozu definirende Worte, wo Formelbilder den Mangel an Gedanken, an klaren Vorstellungen vertuschen!

Dass in Baeyer's Abhandlung das beliebte Wort „Gruppe" lahm geritten wird — auf S. 2096 unten und 2097 oben folgt dreimal dicht hinter einander „Acetylgruppe" statt „Acetyl" —, befremdet schon nicht mehr. Nur das Eine nimmt Wunder, dass Baeyer sagt: „Acetylbromisatin" und nicht acetylgruppirtes oder acetylgruppiges Bromisatin! Das wäre doch consequent.

Was ist eine (chemische) Formel? — Der unbefangene, nüchterne Chemiker wird prompt antworten: Die chemische Formel ist der symbolische Ausdruck eines chemischen Gedankens! Aber wer keine klaren chemischen Gedanken hat? — Für Baeyer ist die Formel etwas anderes. Derselbe hat

---

[1]) Wenn die altmodischen Chemiker, wie Kolbe, soll unlängst ein moderner Strukturchemiker gesagt haben, nur nicht immer verlangten, man sollte das, was man im Sinne hat, in allgemein verständliche Worte kleiden, die Worte auf die Goldwaage legen, und nun gar definiren!

sich ausnahmsweise herbeigelassen, davon eine Definition zu geben, sich darüber auszusprechen, was er unter „Formel" begreift. Diese Definition ist höchst merkwürdig, gewiss Niemand hat eine solche erwartet. Er sagt S. 2097:

„Aus den Analysen der gebromten Isatoidäther ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel eine Addition (sic! H. K.) von einem Molekül Isatin und einem Molekül Isatinäther, wofür auch die für ein derartiges Condensationsprodukt verhältnissmässig leichte Löslichkeit spricht.

Wir lernen aus diesem Satze dreierlei:

Erstens, was eine Formel ist. — Baeyer lehrt, die Formel ist eine Addition zweier Moleküle!!

Zweitens, was ein Condensationsprodukt ist. — Baeyer lehrt: Condensationsprodukt ist gleichbedeutend mit Additionsprodukt.

Drittens, was die Condensationsprodukte charakterisirt. — Baeyer lehrt, die Condensationsprodukte zeichnen sich vor den nicht condensirten Verbindungen durch verhältnissmässig leichte Löslichkeit aus! — Wo steht das geschrieben?

Baeyer fährt in seinen unverständlichen Argumentirungen folgender Maassen fort:

„Das nicht gebromte Methylisatoid macht dagegen durch geringeres Krystallisationsvermögen den Eindruck (sic! H. K.) *einer complicirteren Verbindung."*

Wenn ich sagen wollte, die schwefelsaure Magnesia ist vermuthlich ein Condensationsprodukt; dafür spricht ihre verhältnissmässig leichte Löslichkeit und ihr Krystallisationsvermögen; der schwefelsaure Kalk dagegen macht durch seine schwere Löslichkeit und geringeres Krystallisationsvermögen den Eindruck einer complicirteren Verbindung, so würde ich darauf gefasst sein müssen, den Leser ausrufen zu hören: „was redet der Mann doch für fürchterliches Blech!" zumal wenn ich fortführe, „was die Constitution des schwefelsauren Kalks betrifft, so schliesst er sich an das schwefelsaure Blei an, beständig gegen Säuren, sogar gegen Schwefelsäure, unbeständig gegen Alkalien."

Baeyer drückt sich ebenso über seine Isatoide aus, er sagt:

„Was die Constitution der Isatoidverbindungen betrifft, so schliessen sie sich an das Isatyd an, beständig gegen Säuren, sogar gegen concentrirte Schwefelsäure, unbeständig gegen Alkalien.“

Welchen Sinn mag Baeyer in die Worte gelegt wissen wollen: „Was die Constitution der Isatoidverbindungen betrifft, so etc.“?? — In welcher Beziehung stehen denn die Löslichkeits- und Krystallisations-Verhältnisse zu der Constitution? Möchte sich Baeyer herbeilassen, mit dürren Worten uns auch zu sagen, was er unter „Constitution“ versteht.

Die Summe von Unverstand in dieser ganzen Abhandlung ist übergross; Baeyer documentirt durch Veröffentlichung derselben Missachtung des chemischen Publikums, und geringe Achtung seiner selbst. — Ich würde mich tief in die Seele hinein schämen, so etwas zu schreiben und gar drucken zu lassen.

Gehen wir weiter.

Auf den Satz: „Was die Constitution der Isatoidverbindungen betrifft“ folgt: „Was die Art und Weise der Entstehung der Isatoide betrifft, so wäre die einfachste Annahme (**wäre?** ich meine doch, es muss heissen: **ist!**), dass Feuchtigkeit eine theilweise Verseifung und dadurch Condensation verursacht.“

Condensation durch Verseifung!

Die Sprach- und Begriffs-Verwirrung, welche durch den Missbrauch des Wortes „Verseifen“, wie zahlreicher anderer Ausdrücke besonders Kekulé und Baeyer verschuldet haben, ist so gross, dass, wie ich glaube, kein Strukturchemiker daran Anstoss nehmen würde, wenn ich, hier nach Baeyer's Vorgange, mich über den Process der Zersetzung des Kupfervitriols durch Kalilauge etwa so aussprechen wollte:

„Was die Art und Weise der Entstehung des schwefelsauren Kalis betrifft, so findet unter Ausscheidung von Kupferoxydhydrat vollständige Verseifung und dadurch Condensation

statt“ (das schwefelsaure Kali ist hier Seife und Condensationsprodukt zugleich).

Das ist Strukturphilosophie!

Was Baeyer unter „vollständiger Beständigkeit“ (S. 2099) versteht, wird er zu sagen den Lesern schuldig bleiben, ebenso, welche Theorie er im Sinne hat, wenn er sagt (S. 2099): die Isatinsäure kann der Theorie nach zwei verschiedene Aethylderivate geben.

Mag Baeyer im Sinne haben, welche Theorie er will, so erweist sich diese Behauptung nach kurzer Erwägung ebenso falsch, als sie von ihm mit grosser Bestimmtheit ausgesprochen ist. — Es sind mindestens drei Aethylderivate der Isatinsäure denkbar, dasjenige, welches als der eigentliche Isatinsäureäther anzusprechen ist, sodann das Derivat, welches das Aethyl als Ersatz eines der beiden Amidwasserstoffatome der Isatinsäure besitzt, das dritte dasjenige, welches eins der vier Wasserstoffatome des amidirten Phenyls durch Aethyl substituirt enthält. — Folgende Formeln sind symbolische Ausdrücke für diese Auffassungen:

$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}CO\right)'COOC_2H_5$ Amidobenzoyl-Carbonsäureäthyläther

$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,C_2H_5\end{matrix}\right\}CO\right)'COOH$ Aethylamido-benzoyl-Carbonsäure

$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_5\\H_2N\end{matrix}\right\}CO\right)'COOH$ Amido-Aethylbenzoyl-Carbonsäure

Von letzterer Verbindung sind sogar mehrere Modificationen denkbar.

Nur dreist behaupten, scheint Baeyer zu meinen, ob's nachher wahr ist oder nicht, ist mir gleich. Wird doch Alles, was ich sage, von meinen nachsichtigen, strukturmodernen Lesern auf Treu und Glauben für baare Münze genommen, und nicht viel darüber nachgedacht, was Wahrheit, was Dichtung ist.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Zur Kenntniss des Knallquecksilbers;

vorläufige Mittheilung

von

A. Ehrenberg.

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche schliessen sich an die von Prof. Carstanjen und mir veröffentlichten[1]) an.

Wässrige Rhodanwasserstoffsäure wirkt nicht in gleicher Weise wie Salzsäure (unter Bildung von salzsaurem Hydroxylamin) auf Knallquecksilber ein, sondern es entsteht neben Rhodanquecksilber Rhodanammonium unter Abspaltung des gesammten Kohlenstoffs vom Knallquecksilber als Kohlensäure. Der Vorgang wird durch folgende Formel erläutert:

$$CHgNO_2NC + 4HCNS + 2H_2O = Hg(CNS)_2 + 2CO_2 + 2NH_4CNS.$$

Aus dem Rohprodukt erhält man zunächst Doppelverbindungen von Rhodanammon mit Rhodanquecksilber von ähnlicher Zusammensetzung, wie die von Fleischer[2]) beobachteten Körper. Nach Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff resultirt nur Rhodanammonium.

Rhodanammonium und Rhodankalium zersetzen das Knallquecksilber in gleicher Weise, wie die Chloralkalien. Fulminursaures Salz und Rhodanquecksilber entstehen, welche sich zunächst in Gestalt von Doppelverbindungen ausscheiden, während der Ueberschuss der leicht löslichen Rhodanalkalien in der Mutterlauge zurückbleibt.

Erhitzt man Knallquecksilber mit Schwefeläthyl unter Zusatz von Wasser oder Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, und kocht das Produkt mit Wasser aus, so erhält man Schwefelquecksilber, fulminursaures Quecksilber und fulminursaures Ammon.

Schwefelkohlenstoff, unter gleichen Verhältnissen mit

---

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 232 ff.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **179**, 230.

Knallquecksilber eingeschlossen, liefert ebenfalls Schwefelquecksilber und fulminursaures Ammon.

Bei absolutem Fernhalten von Wasser erhält man andere Produkte, so dass anzunehmen ist, das fulminursaure Ammon sei ein durch die Wirkung des Wassers entstehendes Zersetzungsprodukt.

Ich werde über die Details der Arbeit berichten nach Klarstellung dieser Vorgänge, sowie nach Beendigung der Untersuchung über die Einwirkung von Alkylchloriden und Säurechloriden auf Knallquecksilber, wobei, wie ich glaube, alkylsubstituirte Hydroxylamine und Hydroxamsäuren gebildet werden.

Dresden, hygienisches Laboratorium der Albertstadt, im Juni 1883.

Ueber die Verflüssigung des Sauerstoffs und die Erstarrung des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols;

von

S. v. Wroblewski und **K. Olszewski.**[1])

Die Resultate, zu welchen Cailletet und R. Pictet in ihren schönen Arbeiten über die Verflüssigung der Gase gekommen sind, erlaubten zu hoffen, dass die Zeit nicht fern ist, wo man im Stande sein wird, den flüssigen Sauerstoff ebenso leicht in einer Glasröhre zu beobachten, wie dies gegenwärtig mit der flüssigen Kohlensäure der Fall ist. Die einzige Bedingung dazu war die Erreichung einer hinreichend niedrigen Temperatur. In einer vor einem Jahre

---

[1]) Aus dem „Anzeiger" der Wiener Akademie der Wissenschaften No. IX (1883).

publicirten Abhandlung[1]) hat Cailletet das flüssige Aethylen als ein Mittel zur Erreichung einer sehr niedrigen Temperatur empfohlen. Das verflüssigte Gas siedet nämlich unter dem atmosphärischen Drucke bei — 105°, wenn man die Temperatur mit einem Schwefelkohlenstoff-Thermometer misst. Cailletet selbst comprimirte den Sauerstoff in einer sehr engen Glasröhre, die in dieser Flüssigkeit auf — 105° abgekühlt war. Im Augenblicke der Expansion sah er „une ébullition tumultueuse qui persiste pendant un temps appréciable et ressemble à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidi. Cette ébullition se forme à une certaine distance du fond du tube. Je n'ai pu reconnaître — fügt er hinzu — si ce liquide préexiste ou s'il se forme au moment de la détente, car je n'ai pu voir encore le plan de séparation du gaz et du liquide."

Da einer von uns[2]) neulich einen neuen Apparat für hohe Drucke construirt hat, mit welchem man verhältnissmässig grosse Gasmengen dem Drucke von einem paar Hundert Atmosphären auszusetzen im Stande ist, so wollten wir, uns dieses Apparates bedienend, die Temperaturen im Augenblicke der Expansion studiren. Diese Versuche führten uns bald zur Entdeckung einer Temperatur, bei welcher Schwefelkohlenstoff und Alkohol erstarren und Sauerstoff sich mit grosser Leichtigkeit vollständig verflüssigt. Diese Temperatur erreicht man, wenn man das flüssige Aethylen im Vacuum sieden lässt. Die Siedetemperatur hängt in solchem Falle von der Güte des erhaltenen Vacuums ab. Bei der Verdünnung, welche uns zu erreichen bis jetzt möglich gewesen ist, sinkt die Temperatur bis auf — 136°. Diese Temperatur, sowie alle anderen Temperaturen haben wir mit dem Wasserstoff-Thermometer gemessen.

Die kritische Temperatur des Sauerstoffes ist niedriger als diejenige, bei welcher das flüssige Aethylen unter dem Drucke von einer Atmosphäre siedet. Die letztere ist nicht

---

[1]) Compt. rend. **94**, 1224—1226.
[2]) S. v. Wroblewski.

— 105°, wie man es bis jetzt angenommen hat, sondern liegt zwischen — 102° und — 103°, wie wir es mit unseren Thermometern gefunden haben.

Aus einer Reihe von Beobachtungen, die wir am 9. April d. J. ausgeführt haben, entnehmen wir als ein Beispiel folgende Zahlen, um ein Begriff von der Sachlage zu geben.

Temperatur.	Druck in Atmosphären, unter welchem der Sauerstoff sich zu verflüssigen angefangen hat.
— 131,6°	26,5
— 133,4°	24,8
— 135,8°	22,5

Wir behalten uns die Mittheilung der definitiven Zahlen vor.

Der flüssige Sauerstoff ist farblos und durchsichtig wie die flüssige Kohlensäure. Er ist sehr beweglich und bildet einen schönen Meniscus.

Was den Schwefelkohlenstoff anbetrifft, so erstarrt er bei etwa — 116° und wird wieder flüssig bei etwa — 110°. Der absolute Alkohol wird bei — 129° zähflüssig wie Oel und erstarrt zu einer festen Masse bei etwa — 130.5°. Auch hier behalten wir uns die Mittheilung der definitiven Zahlen vor.

Ueber die Verflüssigung des Stickstoffs und des Kohlenoxyds[1]);

von

Denselben.

Nachdem es uns gelungen war, den Sauerstoff vollständig zu verflüssigen[2]), versuchten wir auf dieselbe Weise

---

[1]) Aus dem Anzeiger der Wien. Akad. d. Wiss. vom 4. Mai 1883, No. XI.

[2]) S. den vorigen Aufsatz.

Stickstoff und Kohlenoxyd in den flüssigen Zustand überzuführen.

Die Verflüssigung dieser beiden Gase ist bedeutend schwieriger, als diejenige des Sauerstoffs und geschieht unter so ähnlichen Verhältnissen, dass es uns vorläufig unmöglich ist zu sagen, welches von beiden Gasen sich leichter verflüssigt.

Bei der Temperatur von etwa -136° und unter dem Drucke von etwa 150 Atmosphären verflüssigt sich weder Stickstoff noch Kohlenoxyd. Die Glasröhre mit dem Gase bleibt vollständig durchsichtig und keine Spur von Flüssigkeit ist zu bemerken. Wird das Gas plötzlich von dem Drucke befreit, so sieht man in der Röhre mit dem Stickstoff ein gewaltiges Aufbrausen von Flüssigkeit, welches nur mit dem Aufbrausen der flüssigen Kohlensäure in einer Natterer'schen Röhre zu vergleichen ist, wenn die letztere in ein Glas mit heissem Wasser gestellt wird. Beim Kohlenoxyd tritt das Sieden nicht so stark auf.

Wird aber die Expansion nicht zu schnell gemacht und lässt man den Druck nicht unter 50 Atmosphären sinken, so verflüssigt sich sowohl Stickstoff wie Kohlenoxyd vollständig, die Flüssigkeit zeigt einen deutlichen Meniscus und verdampft sehr rasch.

Die beiden Gase können also nur binnen weniger Secunden als Flüssigkeiten im statischen Zustande erhalten werden. Um sie länger in diesem Zustande zu halten, müsste man eine etwas tiefere Temperatur haben, als das Minimum, welches uns zu erreichen bis jetzt möglich gewesen ist.

Stickstoff und Kohlenoxyd im flüssigen Zustande sind farblos und durchsichtig.

Antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure;

Nachtrag

von

H. Kolbe.

Im vergangenen Jahre theilte ich als Ergebniss einer kleinen Versuchsreihe mit[1]), dass die Kohlensäure ein vorzügliches Mittel sei, Ochsenfleisch vor Fäulniss zu bewahren, etc.

Herr Prof. Gunning (in Amsterdam) war so freundlich, mir vor einigen Wochen gelegentlich zu schreiben, dass diese Beobachtung schon im vorigen Jahrhundert gemacht sei, und dass Hermbstädt in seinem 1791 erschienenen „Systematischen Grundriss der allgemeinen Experimentalchemie etc." darüber berichtet habe.

Herr Prof. Gunning hat die Güte gehabt, mich auf meine Bitte von jener Schrift Einsicht nehmen zu lassen; ich bin dadurch in den Stand gesetzt, daraus das auf die fäulnisswidrigen Wirkungen der Kohlensäure Bezügliche als Nachtrag zu meiner früheren Mittheilung hier zur weiteren Kenntniss zu bringen.

Auf S. 162 des Hermbstädt'schen Grundrisses etc. ist Folgendes zu lesen:

„Luftsäure (i. e. Kohlensäure) widersteht der Fäulniss."

„Frisches Fleisch, das in einem Gefäss mit Luftsäure aufbewahrt wird, widersteht der Fäulniss länger, als wenn es sich in gemeiner Luft befindet."

„Ein schon in Fäulniss gegangenes Fleisch verliert in der Luftsäure seine bläuliche Farbe, und wird wieder roth."

---

[1]) Dies. Journ. [2] **26**, 249 ff.

„Hieraus muss man schliessen, dass die Luftsäure ein fäulnisswidriges Mittel ist, das selbst die schon angefangene Fäulniss stören kann. Hierauf gründet sich ihre Anwendung als Klystier, bei faulen Krankheiten, welche Perceval zuerst empfohlen hat etc.“

Nach abermals 100 Jahren dürfte die Kohlensäure als geschätztes Arzneimittel im häufigen Gebrauche sein.

Versuche über Darstellung von Nitrophenetol.

In Bd. 27, S. 425 sprach ich am Schluss einer kurzen Mittheilung über „Einfache Darstellungsweise von Phenetol“ die Vermuthung aus, es werde voraussichtlich Nitrophenetol durch Erhitzen von ätherschwefelsauren Salzen mit Nitrophenol-Natrium eben so leicht entstehen, wie Phenetol aus ätherschwefelsaurem Kali und Phenolnatrium hervorgeht.

Herr Kauder hat in meinem Laboratorium Versuche in dieser Richtung angestellt, und Folgendes ermittelt.

Eine concentrirte wässrige Lösung nahezu gleicher Moleküle von Nitrophenol-Natrium und ätherschwefelsaurem Kali, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen, im Oelbade von 160°—170°, anhaltend erhitzt und hernach destillirt, liefert nur sehr wenig Nitrophenetol, gleichviel, ob Ortho- oder Paranitrophenol verwendet wurden, auch dann nicht mehr, als dem Gemisch etwas Natronlauge hinzugefügt war.

Als derselbe Versuch unter verstärktem Drucke in hermetisch verschlossenen Glasröhren vorgenommen wurde, explodirten dieselben meist, ehe die Temperatur des Oelbades 150° erreicht hatte, die mit dem Salze des Orthonitrophenols beschickten eben so leicht, wie die, welche Paranitrophenol-Natrium und ätherschwefelsaures Kali enthielten.

In Folge dieser Erfahrung haben wir Abstand genommen, die Natronsalze der beiden Nitrophenole mit wässrigen Lösungen der ätherschwefelsauren Salze im Autoklav zu erhitzen. — Ich glaube, vor Ausführung dieser Versuche wegen der Gefahr des Explodirens warnen zu sollen.

H. Kolbe.

Berichtigung;

von

E. Schulze.

In einer Abhandlung, welche unter dem Titel: „Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus“ von J. Barbieri und mir vor Kurzem in diesem Journal[1]) veröffentlicht wurde, ist auf S. 359 aus Versehen die Angabe gemacht worden, dass der aus den genannten Keimlingen abgeschiedene Lecithin-artige Körper (welcher jedoch nicht in reinem Zustande erhalten wurde) in Aether unlöslich gewesen sei. Dies ist dahin zu berichtigen, dass er sich in dem genannten Lösungsmittel, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löst, unter Hinterlassung eines nicht beträchtlichen Rückstandes; in Wasser dagegen ist er unlöslich. — Ferner ist in der genannten Abhandlung noch Folgendes zu corrigiren: Auf S. 343 ist die auf die erste Anmerkung hinweisende Ziffer 1 in die zweite Zeile von oben hinter das Wort „umkrystallisirt“ zu rücken. Auf S. 346 in der Anmerkung ist „194,46“ statt „194,4“ zu setzen, auf S. 350 in der 15. Zeile (von oben) „$1^1/_2$—2 Th.“ statt „1—2 Th.“ und in der 21. Zeile (von oben) „circa $^1/_2$ pCt.“ statt „$^1/_2$ pCt.“

---

[1]) Bd. 27, S. 337 ff.

Hydroxylamin aus Knallquecksilber.

A. Steiner beschreibt (Ber. Berl. chem. Ges. 16, 1484) unter der Ueberschrift: „Ueber die Umwandlung der Fulminate in Hydroxylamin“ die Bildung von salzsaurem Hydroxylamin durch Eintragen von Knallquecksilber in concentrirte Salzsäure. Es ist Herrn Steiner offenbar entgangen, dass ich, in Gemeinschaft mit A. Ehrenberg, unter dem 15. März 1882, genau dieselbe Reaction nicht nur ausführlich schilderte, sondern auch quantitativ verfolgt habe.[1])

Auch Versuche, das Metall des Knallquecksilbers durch Alkoholradicale zu ersetzen, wird Herr Steiner a. a. O. finden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

E. Carstanjen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 232.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

III.

(Fortsetzung und Schluss des S. 55 unterbrochenen Ganges.)

Mein kritischer Gang nähert sich nun dem Paragraph IV S. 2100 der Abhandlung von Baeyer und Oeconomides, „Theoretisches“ überschrieben. Der erste Satz dieses höchst merkwürdigen Capitels lautet:

„Acetylisatin wird von Kalilauge unter Bildung von acetylisatinsaurem Kali gelöst. Aethylisatin liefert erst Isatinkalium, und dann isatinsaures Kali. Es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss, als das Acetyl, und zwar, dass es an ein Sauerstoffatom gebunden sein muss, da das Acetyl am Stickstoff sitzt.“ (sic! und Logik! H. K.)

Der sprachlich Gebildete sagt nicht: „es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss, sondern dass es einnimmt, auch nicht: „dass es an ein Sauerstoffatom gebunden sein muss“, sondern „dass es gebunden ist“, wenn anders die ganze Auffassung richtig ist. — Von **Müssen** ist in der Chemie überhaupt keine Rede.

Wunderbar ist Baeyer's Logik: „Da das Acetyl am Stickstoff sitzt“, um mich dieser trivialen Sprechweise zu bedienen, „so muss das Aethyl an ein Sauerstoffatom gebunden sein!“ Wie nun, wenn das Acetyl des Acetylisatins nicht am Stickstoff sitzt, — und ich halte diese Vorstellung für grundfalsch —, ist dann das Aethyl — um auch diese Ausdrucksweise beizubehalten — nicht an ein Sauerstoffatom gebunden?

Als ich jenen Satz zum ersten Male las, sah ich im Geiste ein Kränzchen von chemischen Atomen, den

einen Theil der Gesellschaft sitzend, die anderen an einander gebunden und stehend. Baeyer hat uns leider die Mittheilung darüber vorenthalten, worauf das Acetyl neben dem Stickstoff sitzt (es giebt Stühlchen verschiedener Art), und ob das Aethyl, welches, an ein Sauerstoffatom gebunden, zum Stehen verurtheilt ist, hinter Sauerstoffs Stühlchen stehen muss, u. s. w. Sonst ist diese Gesellschaft von Atomen so hübsch von ihm geschildert, dass man vermeint, sogar den Klatsch zu hören, der da geführt wird.

Wenn ich S. 44 sagte: „Wunderbare Blasen treibt doch das Hirn in Baeyer's Kopfe, so liefert mehr noch, als der eben beleuchtete, der darauf folgende Satz weiteren Beweis dafür. Die Sache, um welche es sich hier handelt, liegt so:

Es ist Baeyer (nebst Suida) gelungen, aus Isatin resp. Bromisatin durch Austausch von Wasserstoff gegen Aethyl und gegen Acetyl, äthylirtes resp. acetylirtes Isatin darzustellen, und er hat gefunden, dass ersteres, wie die analog zusammengesetzten Aether des Isatins, wenig beständig ist, das Acetylisatin dagegen grössere Beständigkeit hat. Er schliesst daraus, dass es zwei verschiedene Wasserstoffatome im Isatin sind, welche durch Aethyl und durch Acetyl substituirt werden, wenn anders das der Sinn seiner schon citirten Worte ist: „Es geht hieraus hervor, dass das Aethyl eine andere Stellung einnehmen muss als das Acetyl.“ Auch diese Vorstellung halte ich für irrig, für unmotivirt (s. folgende Abhandlung).

Ganz absonderlicher Art ist nun aber die Schlussfolgerung, welche Baeyer aus der Wahrnehmung zieht, dass aus dem Isatin, je nach den Bedingungen, Acetylisatin und Aethylisatin erzeugt werden. Er folgert nämlich hieraus, dass zwei isomere Isatine existiren müssen, von denen das eine (durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid) Acetylisatin, das andere (durch Behandeln der Silberverbindung mit Jodäthyl) Aethylisatin liefert. — Er spricht das mit den Worten aus:

„Dem Acetyl- und dem Aethylisatin liegen daher zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_8H_5NO_2$

zu Grunde, und es fragt sich, welche von den Beiden mit dem gewöhnlichen Isatin identisch ist."

Ich gestehe, solche Verworrenheit chemischer Vorstellungen habe ich selbst Baeyer nicht zugetraut. Mit ganz gleichem Rechte würde man Folgendes sagen können:

Benzoëaldehyd giebt durch Digeriren mit starker Salpetersäure Nitrobenzoëaldehyd, durch Einleiten von Chlor Chlorbenzoyl:

Benzaldehyd	$C_6H_5.COH$
Nitrobenzaldehyd	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}.COH$
Chlorbenzoyl	$C_6H_5.COCl.$

Von diesen beiden Derivaten des Benzoëaldehyds ist das eine, Chlorbenzoyl, wenig beständig, zersetzt sich leicht schon mit Wasser, das andere hat viel grössere Beständigkeit, bleibt in Berührung mit Wasser unverändert. Dem Chlorbenzoyl und dem Nitrobenzaldehyd liegen daher zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung C_7H_6O zu Grunde, und es fragt sich, welche von beiden mit dem gewöhnlichen Benzaldehyd identisch ist. — So würde Baeyer raisonniren!

Man kann solchen Scherz noch weiter treiben, und aus Baeyer's Auffassung der Verhältnisse und chemischen Vorgänge, folgende weitere Schlüsse ziehen: Es muss eine grosse Zahl isomerer Essigsäuren geben, von denen die eine mit Chlor Trichloressigsäure, die andere Monochloressigsäure, von denen die eine mit Chlorphosphor Acetylchlorid, eine andere mit Schwefelphosphor Thiacetsäure liefert etc. etc.

Baeyer sagt, die Entscheidung darüber sei sehr leicht zu treffen, welches von den beiden Isatinen (das des Acetylisatins oder das des Aethylisatins) mit dem gewöhnlichen Isatin identisch sei[1]); er trifft folgende Entscheidung:

[1]) Möchte es Baeyer doch gefallen, uns auch darüber zu belehren, welches der beiden Benzaldehyde, das dem Chlorbenzoyl oder

Das Isatin des Aethylisatins entspricht dem freien Isatin, weil das Aethylisatin dieselbe Farbe hat (Oh! welche Logik! H. K.), wie das Isatin, und weil es durch einfache Verseifung (sic!) Isatinkalium bildet. Das Acetylisatin aber enthalte deshalb nicht das bekannte Isatin, weil durch Behandeln mit Kalilauge nicht isatinsaures, sondern acetylisatinsaures Kali entsteht, und weil dieses hellgelb gefärbt ist.

Ich weiss, man hat es mir im höchsten Grade verübelt, ja man hat mich verlästert, weil ich in Baeyer nur den mechanischen Experimentator respectire, und weil ich ihm nachgewiesen habe, dass er nicht klar, nicht logisch, überhaupt nicht chemisch denken kann, und dass es ihm durchaus an chemischen Ideen fehlt. Wen Vorstehendes von der Richtigkeit dieser Beurtheilung noch nicht überzeugt, dem wird vielleicht das, was Baeyer's Abhandlung im weiteren Verlauf bringt, und was ich hier eingehend beleuchten will, die Augen öffnen.

Derselbe spricht sich S. 2100 über die Constitution des Acetylisatins weiter dahin aus, dass über dieselbe kein Zweifel herrschen könne; man höre weshalb:

„Weil ein Körper, der durch Wasserverlust aus einer[1]) *Acetamidophenylglyoxylsäure entsteht und keine Säure ist, nur eine Formel haben kann.“*

Welch' wunderbares Naturgesetz!, würdig, den zahlreichen Gesetzen, womit Gerhardt, Laurent und Kekulé die chemische Welt einst beglückt haben, zur Seite zu stehen.

Baeyer versucht, diesen Satz durch folgende Hieroglyphe zu unterstützen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,COOH\\N(C_2H_3O)\,H\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO\,CO\\N(C_2H_3O)\end{cases}.$$

---

das dem Nitrobenzaldehyd zu Grunde liegende, mit dem gewöhnlichen Benzaldehyd identisch ist.

[1]) Baeyer sagt nicht: „aus Acetamidophenylglyoxylsäure“, sondern „aus einer Acetamidophenylglyoxylsäure“, und giebt so dem einzelnen Falle eine Verallgemeinerung von der Weite, dass der Satz wie ein Gesetz klingt.

Welchen Sinn hat diese Hieroglyphe für Acetylisatin? Ich kann nichts Anderes herauslesen, als Folgendes: Das Acetylisatin ist eine Verbindung des zweiwerthigen Phenylens, dessen zwei Affinitäten befriedigt sind durch $^1/_4$ Kohlenstoffaffinität und $^1/_3$ Stickstoffaffinität. Den übrigen $^3/_4$ Kohlenstoffaffinitäten ist Genüge geleistet durch Vereinigung mit einem Atom Sauerstoff und der halben Affinität von zweiwerthigem Carbonyl, welches dadurch einwerthig geworden ist, dass es die zweite der noch vacanten Affinitäten des Stickstoffs in Anspruch genommen hat, dessen letzte, dritte Valenz durch Acetyl abgesättigt ist.

Es giebt mehrere Acetamidophenylglyoxylsäuren, eine, welche Baeyer im Sinne zu haben scheint, die Benzoylcarbonsäure, welche eins der Wasserstoffatome ihres Phenyls durch acetylirtes Amid substituirt enthält:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COOH,$$

Daneben ist noch eine andere, Amidoacetylbenzoyl-Carbonsäure, denkbar, nämlich die, welche ein Atom Wasserstoff ihres Phenyls durch Amid, und ein zweites durch Acetyl ersetzt enthält:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH.$$

Es steht der Annahme nichts entgegen, dass diese beiden isomeren Acetylisatinsäuren durch Abspaltung der Elemente von Wasser zwei isomere Acetyl-Isatine geben, mit zwei verschiedenen Formeln — denn auf die Formeln kommt es ja Baeyer hier, wie immer, hauptsächlich an.

Baeyer's Behauptung, dass der aus Acetylisatinsäure (seine Acetamidophenylglyoxylsäure) durch Wasserverlust (wie er sich ausdrückt, sie enthält aber kein Wasser!) entstehende Körper (Acetylisatin), welcher keine Säure ist, nur eine Formel haben könne, ist irrig. Der Acetylisatinsäure von der Zusammensetzung: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COOH$ ge-

hört das Acetylisatin: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CO(C_2H_3O)$ zu; der an-

deren Acetylisatinsäure: $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O\\NH_2\end{matrix}\right\}CO.COOH$ das Acetyl-

isatin: $C_6\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3O\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$. Es sind sogar noch mehr mit letzterem isomere Verbindungen denkbar.

Für das Aethylisatin dagegen und für das Isatin selbst sind, sagt Baeyer, drei Formeln möglich, nämlich:

1) $C_6H_4\begin{matrix}COC(OH)\\ \diagup\!\!=\!\!\diagdown\\ N\end{matrix}$ 2) $C_6H_4\begin{matrix}C(OH).CO\\ \diagup\!\!-\!\!\diagdown\\ N\end{matrix}$

3) $C_6H_4\begin{matrix}CCO(OH)\\ \diagup\!\!\|\!\!\diagdown\\ N\end{matrix}$.

Und wie findet nun Baeyer, welche dieser drei Hieroglyphen der richtige Ausdruck für die Constitution des Isatins sei? Durch eine höchst wunderbare Manipulation. Er schliesst zwei derselben, welche ihm nicht gefallen, aus, so dass eine übrig bleibt, die dann die richtige sein muss; das ist hier No. 1. Und wie lautet die Argumentation gegen die Annehmbarkeit von No. 2 und No. 3?

Man höre und staune. — No. 3 enthält, sagt Baeyer, eine Carboxylgruppe mit einem sauerstofffreien **Rest** (sic! H. K.) verbunden, und trägt daher nicht dem ketonartigen Verhalten des Isatins Rechnung!!!

Baeyer hat sich allein mit diesem Satze den Anspruch auf eine Strukturprämie für das Verdienst möglichst unverständlicher Ausdrucksweise erworben.

Derselbe hat an dem von ihm erfundenen Formelbild No. 3 auszusetzen, dass es dem ketonartigen Verhalten des Isatins nicht Rechnung trage. Möchte es doch Hrn. Baeyer gefallen, sich deutlich darüber auszusprechen, was er unter: **„ketonartiges Verhalten“** versteht, und wie eine Formel beschaffen sein muss, die dem ketonartigen Verhalten der betreffenden Verbindung Rechnung trägt!

Das von ihm gleichfalls erfundene Formelbild No. 2 findet, wie er sagt, deshalb keine Gnade vor seinen Augen, weil es mit der Indigobildung aus Isatinchlorid nicht übereinstimmt. Wunderbare Logik! Was in aller Welt hat die Bildung des Indigos aus Isatinchlorid mit jenem Formelgebilde für Isatin zu thun? — Es macht den Eindruck, als komme es Baeyer hier nur darauf an, irgend ein, wenn auch noch so sehr an Haaren herbeigezogenes Argument anzugeben, um seine sog. Formel No. 2 zu discreditiren, und um damit dann seine Formel No. 1 in desto glänzenderes Licht zu stellen.

Ueberhaupt neu und erstaunlich ist diese ganze Art der Beweisführung. Baeyer wählt, wie man aus einem Kartenspiele einige Karten zieht, die Einem gefallen, so aus einem Vorrath von Formeln solche aus, von denen er meint, dass sie brauchbar sind, und von denen er im Voraus überzeugt ist, dass eine derselben die richtige sei, breitet sie auf dem Tische vor sich aus, und hält darüber Revue.

Diejenigen, welche wirkliche oder eingebildete Mängel haben, werden unter den Tisch geworfen, die eine, welche übrig bleibt, muss die richtige sein, und wird dann als solche proclamirt.

Von der Formel des Isatins, welche nach Beseitigung der Concurrenzformeln übrig geblieben ist, sagt Baeyer weiter, dass sie das Isatin nicht als ein inneres Amid der Phenylglyoxylsäure erscheinen lasse[1]), „sondern als eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom des Carboxyls — welches Sauerstoffatom des Carboxyls? dasselbe enthält doch zwei Sauerstoffatome! — durch die ihrer Natur nach eher negative, als positive Gruppe $=N-C_6H_4\ldots$ ersetzt ist."

Haben Sie, Herr Baeyer, wirklich keine Idee davon, was Sie Ihren Lesern hier zum Besten geben? Was wollen Sie damit sagen: die Gruppe $=N-C_6H_4$ sei ihrer Natur nach eher negativ als positiv? Woher wissen Sie,

[1]) Was denkt sich Baeyer unter: „Inneres Amid der Phenylglyoxylsäure? Kaum ist ein „inneres Anhydrid" erfunden, so steht ihm auch schon ein „inneres Amid" zur Seite.

woraus schliessen Sie das? Sind diese Worte bestimmt, den Chemikern, welche Sie gelehrt haben, blind Ihre Aussprüche für Orakel zu halten, zu imponiren, Sand in die Augen zu streuen, sich bei denselben den Anschein tiefen Wissens zu geben? — Aber das ist noch nicht das Schlimmste, was jener Satz enthält; der Widersinn geht noch viel weiter.

Wenn man liest, das Isatin ist eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom (d. h. eins der beiden Sauerstoffatome, H. K.) des Carboxyls durch die Gruppe $=N-C_6H_4$ ersetzt ist, so klingt das ganz schön, nämlich wenn man die Worte in das eine Ohr hinein- und aus dem anderen hinaus gehen lässt, nicht aber dem, welcher den Sinn der Worte zu enträthseln sich bemüht.

Dieser Aufgabe habe ich mich unterzogen, und will nun das Ergebniss meiner Analyse des Baeyer'schen Dictums mittheilen. Ich setze voraus, dass dem Leser bekannt sei, dass Phenylglyoxylsäure und Benzoylcarbonsäure ein und dasselbe ist. — Die Strukturchemiker haben die chemische Formel adoptirt, welche ich vor Jahren als symbolischen Ausdruck für die Vorstellung eingeführt habe, dass die Benzoylcarbonsäure (Phenylglyoxylsäure) das Derivat der Ameisensäure sei, deren Formylwasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt ist, oder, was dasselbe bedeutet, das Derivat der Glyoxylsäure, d. h. Formylcarbonsäure, dessen Formylwasserstoffatom durch Phenyl substituirt ist.

Benzoylcarbonsäure
Phenylglyoxylsäure } $= C_6H_5CO.COOH.$

Baeyer verkündet nun das Unfassliche:

Isatin ist Phenylglyoxylsäure, welche eins ihrer Sauerstoffatome des Carboxyls durch die Gruppe $=N-C_6H_4$ ersetzt enthält.[1])

[1]) Baeyer fühlt hier ganz richtig durch, dass das Radical, oder, wie er es nennt, „Gruppe", welches ein Atom Sauerstoff ersetzen soll, zweiwerthig sein muss, und decretirt deshalb kurzer Hand (nicht mit Worten, sondern mit dem Zeichen $=N-C_6H_4$), dass eben diese Gruppe zweiwerthig sei, unbekümmert darum, dass durch Vereinigung des dreiwerthigen Stickstoffs mit zweiwerthigem Phenylen ein einwerthiges Radical resultirt.

Nehmen wir an, es ist der Sauerstoff des Carbonyls im Carboxyl, welcher durch jene Gruppe ersetzt wird, und suchen wir alsdann für diese Vorstellung einen passenden symbolischen Ausdruck, so dürfte folgende Formel die sein, welche Baeyer's Worte am getreuesten wiedergiebt:

$$\text{Isatin} = C_6H_5CO\,C(NC_6H_4)OH.$$

Das Molekül von diesem merkwürdigen Isatin hat die empirische Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}NO_2$!, enthält demnach sechs Atome Kohlenstoff und fünf Atome Wasserstoff mehr, als die Verbindung, welche man bislang für Isatin hielt!

Baeyer hat hier dasselbe Missgeschick, wie früher Kekulé. Beide können bekanntlich nur in Formeln denken. Die Formeln sind ihnen das Wichtigste in der Chemie; wenn sie einmal ihren Formelkram bei Seite lassen, und versuchen, das, was sie sagen wollen, in Worte zu kleiden, so gerathen sie auf's Glatteis.

Das geschah Kekulé, als er unternahm, seine unklaren Vorstellungen von den Ursachen der Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure, mit absichtlicher Beiseitelassung aller Formeln, mit Worten auszusprechen (vergl. „Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie", dies. Journ. [2] 23, 505 ff.). Was Kekulé damals (1862, Ann. der Chemie, Supplementbd. II, S. 111 ff.) an theoretischen Betrachtungen zu Tage förderte, war reiner Unsinn.

Eine gleiche Missgeburt hat jetzt Baeyer in die Welt gesetzt mit seiner, in die eben gehörten Worte gekleideten Definition von Isatin, deren Widersinn durch die unmittelbar darauf folgenden Worte noch überboten wird.

Dem Satze: „Diese Formel" — nämlich die S. 70 sub 1 abgedruckte — „lässt das Isatin nicht als ein inneres Amid der Phenylglyoxylsäure erscheinen, sondern als eine Phenylglyoxylsäure, in der das Sauerstoffatom des Carboxyls durch die ihrer Natur nach eher negative als positive Gruppe $=N-C_6H_4$ ersetzt ist", folgen die Worte: „was mit dem Verhalten dieser Substanz völlig übereinstimmt."

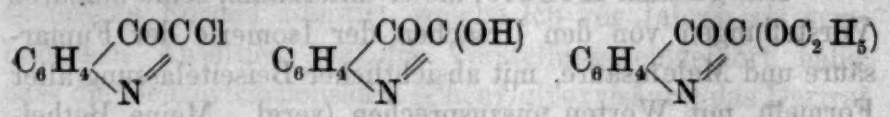
Das kann doch nichts anderes heissen, als: Die Mole-

cularformel: $C_{14}H_{10}NO_2$, welche Baeyer dem Isatin statt der bisherigen: $C_8H_5NO_2$ zuerkannt hat, stimmt mit dem Verhalten des Isatins völlig überein!!!

Ja noch mehr! Eben dadurch, versichert Baeyer im unmittelbar folgenden Satze, erkläre sich der früher so schwer verständliche Umstand, dass das Isatinchlorid roth gefärbt und äusserst reactionsfähig ist!

Bitte, Herr Baeyer, wie ist der logische Gedankengang in diesen Worten: Es sei früher, sagen Sie, schwer verständlich gewesen, dass Isatinchlorid roth gefärbt ist, nach Ihrer neuen Definition von Isatin sei das verständlich? — Vermögen Sie uns zu sagen, weshalb ist Jodblei gelb, Chlorblei weiss, weshalb Ferrocyaneisen blau? Vermögen Sie das aus der Strukturchemie zu deduciren?

Oder vermeinen Sie, die Antwort gegeben zu haben, dadurch, dass Sie unmittelbar darauf sagen: „Vergleicht man dasselbe (nämlich das Isatinchlorid)[1]) mit dem Isatin und dem Aether desselben:



so zeigt sich, dass bei Anwendung der neuen Isatinformel[2]) die den eigenthümlichen Charakter des Isatins bedingende Gruppirung in den drei Verbindungen die gleiche ist."

Baeyer redet hier von Anwendung seiner neuen Isatinformel, lässt uns aber im Unklaren darüber, wozu er sie angewendet wissen will. Ueberhaupt ist mir unerfindlich, welchen anderen Zweck unsere Formeln haben, als den, dass sie unseren chemischen Gedanken einen kurzen, nach Uebereinkunft leicht verständlichen, symbolischen Ausdruck geben.

Erlauben Sie mir, Herr Baeyer, noch die Frage, was

---

[1]) Ich kann nicht umhin, an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, und besonders hervorzuheben, dass wir vom Isatinchlorid zur Zeit noch herzlich wenig wissen. Nicht einmal seine empirische Zusammensetzung hat Baeyer mit genügender Sicherheit festgestellt.

[2]) Welche ist gemeint? Das S. 70 gedruckte Bild No. 1 oder die allerneueste, mit Worten umschriebene: $C_{14}H_{10}NO_2$?

wollen Sie mit den Worten sagen: „Die den eigenthümlichen Charakter des Isatins bedingende Gruppirung“? — Gruppirung wovon? von elementaren Atomen oder von dem, was Sie Gruppen nennen, von den näheren Bestandtheilen des Isatins?

Von Gruppirung der Atome oder der näheren Bestandtheile im chemischen Molekül einer Verbindung, vermeinen allerdings die Herren Strukturchemiker, welche die Atome, resp. Gruppen an einander sitzen, stehen, hängen, kleben etc. sehen, etwas, sogar viel zu wissen; wir anderen prosaischen Menschenkinder wissen davon Nichts, und deshalb ist es uns unfasslich, wie die Gruppirung der Bestandtheile des Isatins seine rothe Farbe und seine Reactionsfähigkeit bedingen soll.

Möchten Sie noch auf folgende Frage eine deutliche Antwort geben: Ist die Gruppirung (nämlich das, was Sie unter Gruppirung verstehen) der Bestandtheile des Triäthylsulfinjodids und des Triäthylsulfinoxydhydrats:

$(C_2H_5)_3SJ$ Triäthylsulfinjodid
$(C_2H_5)_3SOH$ Triäthylsulfinoxydhydrat

die gleiche oder nicht?

Ich meine, Sie werden consequenter Weise antworten müssen, die Gruppirung ist die gleiche. Da nun, wie Sie sagen — vorausgesetzt, dass ich den dunklen Sinn Ihrer Worte recht verstehe — gleiche Gruppirung der Bestandtheile verschiedener, aber zusammengehöriger Verbindungen den eigenthümlichen Charakter derselben bedingen, so sollte man, wenn das richtig wäre, aus der Wahrnehmung, dass Triäthylsulfinjodid und die Triäthylsulfinverbindung, welche an Stelle von Jod Hydroxyl enthält, also zum Triäthylsulfinjodid in ähnlicher Relation steht, wie Ihr Isatin zum Isatinchlorid, folgern, dass der eigenthümliche Charakter des Triäthylsulfinjodids der gleiche ist, wie der des Triäthylsulfinoxydhydrats.

Nun ist aber ersteres ein neutrales, indifferentes Salz, letzteres eine kräftige Base. Der chemische Charakter beider kann nicht verschiedener gedacht werden!

Ich war bislang der Meinung, die alte Lehre von Dumas, dass der Charakter einer Verbindung nicht von der

Natur der chemischen Bestandtheile, sondern lediglich von deren Gruppirung (Dumas sagte: von dem Platze, den sie in den Verbindungen einnehmen) bedingt werde, sei längst abgethan; nun, nach 40 Jahren, tischt uns Baeyer diese schon zu Koprolith gewordene Speise, gewürzt mit einigen neuen Sprachbrocken, zum zweiten Male auf!

Baeyer fährt S. 2101 fort:

„Die nahe Beziehung des Isatinäthers zu dem Isatinchlorid äussert sich ferner in dem Verhalten desselben gegen Reductionsmittel, da es unter denselben Bedingungen in Indigo übergeführt werden kann (wie der Isatinäther? H. K.). Löst man einen Aether des Isatins, oder des ein- oder zweifach gebromten in Alkohol auf, so bildet sich auf Zusatz von etwas alkoholischem Schwefelammon bei Luftzutritt sofort Indigo, resp. ein Bromindigo. Da Isatin sich nicht so verhält, so beruht die Indigobildung offenbar auf einer „Festlegung der Hydroxylgruppe“ [1]), entweder durch Ersatz mittelst Chlor oder durch Aetherificirung etc. ...“

Festlegung der Hydroxylgruppe!

Welch' köstliches, imponirendes, neues Wort!

Baeyer's Recept zum **Festlegen** des Hydroxyls ist, wie es scheint, dieses: man entfernt das Hydroxyl aus der Verbindung durch Substitution mittelst Chlor oder durch Aetherificirung! [2])

Die Babylonische Sprachverwirrung, welche mehr und mehr in der Chemie einreisst, macht ein strukturchemisches Wörterbuch nöthig. Vielleicht vereinigen sich Wislicenus, der auch Grosses in dieser Richtung geleistet hat, und Baeyer zur Herausgabe eines solchen.

Nachdem Baeyer die Wissenschaft mit der Lehre der Festlegung der Bestandtheile chemischer Verbindungen be-

[1]) Diese Worte sind im Original nicht gesperrt gedruckt.

[2]) Was würden die Chemiker sagen, wenn ich mir erlauben wollte, zu schreiben: Die Natriumchloridbildung aus Natriumhydroxyd beruht auf einer Festlegung des Hydroxyls durch Ersatz mittelst Chlor? — Man würde mich, glaube ich, um die Erlaubniss bitten, mir den Puls fühlen zu dürfen!

reichert, in Wirklichkeit die Begriffsverwirrung vermehrt hat, ergeht er sich S. 2101 in Betrachtungen über zwei isomere Acetylisatine, und in unverständlichen Erklärungen der so einfachen, bei der Umwandlung von Isatin in Isatinsäure sich abspielenden Processe.

Das Ganze ist so confus und aus der Luft gegriffen, dass ich mich begnüge, vorerst darauf hinzuweisen mit dem Bemerken, dass man daraus lernen kann, wie der Chemiker nicht argumentiren soll, und wie sehr Prof. Baeyer die deutsche Sprache misshandelt, indem er u. A. sagt:

„der Uebergang des Isatins in Isatinsäure kann in „zwei Phasen zerlegt werden.“ [1])

Der an Leichtfertigkeit und Unverstand alles bis jetzt Dagewesene überbietende Schluss der Abhandlung von Baeyer und Oekonomides lautet so:

„*Der Unterschied zwischen dieser Art der Wasserabspal-*
„*tung*[2]) *und der bei der gewöhnlichen Amidbildung stattfin-*
„*denden*[3]), *macht es wünschenswerth, eine Bezeichnung dafür*[4])

---

[1]) Baeyer hat offenbar sagen wollen: „Man kann sich denken, dass der Uebergang des Isatins in Isatinsäure zwei Phasen durchläuft, oder in zwei Phasen verläuft.

[2]) Welche Abspaltung von Wasser (oder, wie Baeyer sagt, Wasserabspaltung) versteht Baeyer unter „diese Art der Wasserabspaltung“.

[3]) Welche Art der Abspaltung des Wassers (woraus?) ist es wohl, von welcher Baeyer sagt, dass sie bei der gewöhnlichen Amidbildung stattfinde, und was versteht Baeyer unter „gewöhnliche Amidbildung“? — Gehören die Entstehung des Oxamids aus Oxaläther und Ammoniak, und die des Benzamids aus Chlorbenzoyl und Ammoniak zu den Fällen der gewöhnlichen Amidbildung? Baeyer muss, wenn anders die Worte: „gewöhnliche Amidbildung“ bedeuten: die Erzeugung der Amide nach den üblichen Darstellungsmethoden, die Frage verneinen, weil bei jenen zwei Darstellungsmethoden keine Abspaltung von Wasser stattfindet, und doch sind gerade diese zwei Methoden für Gewinnung der Amide die gebräuchlichsten, besten, die gewöhnlichen. — Jene Worte beweisen auf's Neue, wie wenig es Baeyer darauf ankommt, das, was ihm aus der Feder fliesst, vorher zu überlegen.

[4]) „Wofür“? Für den Unterschied? für „diese Art der Wasserabspaltung?“ oder für „die gewöhnliche Amidbildung?“

„einzuführen. Wir schlagen vor, das Acetylisatin als ein „acetylirtes „Lactam" der Isatinsäure und das Isatin als „ein „Lactim" dieser Säure zu bezeichnen. Es soll damit „ausgedrückt werden, dass diese Körper einerseits zur Classe „der lactonartigen Verbindungen gehören, und andererseits „dass die Wasserabspaltung zwischen der Amid- und der „Carboxylgruppe bei den Lactamen in dem Sinne der ge„wöhnlichen Amid-, bei den Lactimen hingegen im Sinne „der Imidbildung vor sich geht."

Baeyer hält es, wie er sagt, für wünschenswerth, eine Bezeichnung dafür (wofür denn? H. K.) einzuführen, und empfiehlt für das, was ihm selbst unklar ist, die Bezeichnungen „Lactam" und „Lactim", getreu dem schon mehrfach citirten Goethe'schen Worte: Wo Begriffe fehlen, da stellt ein Wort sich ein.

Herr Baeyer, sagen Sie uns mit wenigen, aber verständlichen Worten, was wollen Sie unter „Lactam" und was unter „Lactim" verstanden wissen?

Sie werden mir antworten, das sei von Ihnen ja schon gesagt, sei mit den Worten des letzten Satzes ausgesprochen, der da beginnt: „Es soll damit ausgedrückt werden etc."

Nein, Herr Baeyer, damit kommen Sie nicht durch. Diese Ihre Erklärung, welche noch viel unverständlicher ist, als die Worte: „Lactam und Lactim", wird nicht acceptirt. Sie hat grosse Aehnlichkeit mit dem bekannten Zwiegespräch: „Kennen Sie den Herrn Purzpichler?" „Nein!" — „Dann kennen Sie aber doch gewiss den Herrn Gertschabek?" — „Schaun's, da kenne ich doch noch eher den Herrn Purzpichler." — Gerade so verhält es sich mit Ihrem Lactam und Lactim, und mit dem noch unverständlicheren Versuch, diese Worte zu deuten.

Ich schliesse meinen Gang durch die Abhandlung von Baeyer und Oeconomides, mit einem Citat aus Faust, welches meiner Besprechung eigentlich hätte vorangestellt werden sollen, mit den folgenden, nur wenig modificirten Worten des Mephisto, zur Warnung für diejenigen bestimmt, welche Gefahr laufen, durch die Phrasen der modernen

Lehren der Chemie das Verständniss für die exacte Chemie zu verlieren:

„Nachher vor allen anderen Sachen
„Müsst Ihr Euch an die „Structurchemie" machen,
„Da seht, dass Ihr tiefsinnig fasst,
„Was in des Menschen Hirn nicht passt;
„Für was drein geht und nicht drein geht,
„Ein prächtig Wort (Lactam, Lactim!) *zu Diensten steht."*

Leipzig, 1. Juli 1883.

Chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure;

von

Demselben.

Die verworrenen Vorstellungen, welche Baeyer in seiner mit Oeconomides veröffentlichten Abhandlung über „Isatin" (vergl. vorstehenden kritischen Gang) ausgesprochen hat, veranlassen mich zur Darlegung meiner Ansichten über die chemische Constitution des vor fünf Jahren von Suida[1]) beschriebenen Acetylisatins nebst der Acetylisatinsäure. Die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander scheinen mir so merkwürdig einfach, dass ich nicht begreife, wie Baeyer das hat übersehen können; und es wäre ihm das vielleicht auch nicht entgangen, wenn sein Blick durch seine structurchemischen Bilder nicht getrübt, sein Urtheil durch Vorurtheil nicht gefangen genommen worden wäre.

Baeyer hat uns gelehrt, dass aus Isatinsilber und Jodmethyl das unbeständige Methylisatin entsteht, welches sich leicht in sogenanntes Methylisatoid umwandelt und durch Behandeln mit Kalilauge nicht Methylisatinsäure, sondern Me-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 584.

thylalkohol und isatinsaures Kali giebt. Suida hatte zuvor gefunden, dass Isatin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylisatin liefert, welches beständiger ist, als jenes, so dass es mit verdünnter Natronlauge unter Aufnahme der Elemente des Wassers acetylisatinsaures Natron erzeugt, aus dessen Lösung verdünnte Schwefelsäure Acetylisatinsäure krystallinisch niederschlägt. Er hat ferner gefunden, dass letztere durch Kochen mit Salzsäure sich in Essigsäure und Isatin spaltet, und dass kochende Natronlauge mit jenem Acetylisatin direct isatinsaures Natron erzeugt.

Der Verlauf dieser Reactionen ist leicht verständlich, es bedarf dazu ganz und gar nicht der unmotivirten Annahme Baeyer's, dass der Uebergang des Isatins in Isatinsäure in zwei Phasen verlaufe, oder, wie Baeyer sich ausdrückt, in zwei Phasen zu zerlegen sei.

Der Uebergang der Amidobenzoylcarbonsäure (Isatinsäure) in Isatin (Stickstoffbenzoyl-Formyl, vergl. dies. Journ. 27, 490 ff.) geschieht durch Abgabe der Elemente von einem Mol. Wasser; die zwei Atome Wasserstoff desselben werden von dem Amid abgegeben, das Sauerstoffatom dem Hydroxyl entnommen. Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH - H_2O = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH.$$

Umgekehrt geschieht die Umwandlung des Isatins in isatinsaures Natron durch Aufnahme der Elemente von Natronhydrat durch einen einfachen Act der Substitution. Der Wasserstoff des Formyls wird durch ONa ersetzt und vereinigt sich zugleich mit dem Wasserstoff des Natronhydrats und dem Stickstoff des Stickstoffbenzoyls zu Amid:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH + NaOH = C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}CO.COONa.$$

Das Acetylisatin, aus Isatin und Essigsäureanhydrid hervorgegangen, enthält, an Stelle des Formylwasserstoffs im Isatin, Acetyl, was die rationelle Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CO(C_2H_3O)$ ausdrückt.

Wenn kalte Natronlauge daraus acetylisatinsaures Natron

erzeugt, so vollzieht sich der gleiche Substitutionsprocess, wie bei der Umwandlung des Isatins in isatinsaures Natron. An Stelle des Acetyls im Acetylisatin tritt ONa und das Wasserstoffatom des Natronhydrats nebst dem verdrängten Acetyl vereinigen sich mit dem Stickstoff zu acetylirtem Amid, wie folgende Gleichung ausspricht:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CO(C_2H_3O)+NaOH=C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COONa$$

Ich meine, Nichts ist einfacher, als diese Interpretationen, man muss sich nur mit der Annahme befreunden, dass das Stickstoffatom im Isatin, als einwerthiges Element, an Stelle von einem Atom Wasserstoff im Phenyl fungirt.

Die Zersetzung, welche das acetylisatinsaure Natron durch heisse Natronlauge erfährt, in essigsaures und isatinsaures Natron, wird durch folgende Gleichung leicht erklärt:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COONa+NaOH=C_2H_3OONa$$
$$+C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COONa.$$

Dass das Methylisatin gegen kalte Natronlauge sich etwas anders verhält, nicht methylisatinsaures Natron liefert, erklärt sich aus der geringen Beständigkeit desselben. Verwandelt es sich doch schon für sich in die von Baeyer Methylisatoid genannte Verbindung.[1])

Ob aus acetylisatinsaurem Natron durch geeignete Behandlung mit einer Säure Acetylisatin regenerirt wird:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,C_2H_3O\end{matrix}\right\}CO.COONa+HCl=NaCl+H_2O$$
$$+C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CO(C_2H_3O),$$

oder ob letzteres dabei gleich weiter zerfällt in Isatin und

---

[1]) Möglich, dass ein methylisatinsaures Natron entsteht durch Digeriren von Isatinnatron mit absolutem Methylalkohol:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CONa+CH_3OH=C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH,CH_3\end{matrix}\right\}CO.COONa.$$

Essigsäure, bleibt durch Versuche zu entscheiden. Ich habe eine Angabe darüber nicht gefunden.

Vorstehende Interpretationen machen nicht allein die Annahme von Baeyer hinfällig, dass das Aethyl im Aethylisatin eine andere Stellung einnimmt, als das Acetyl im Acetylisatin, d. h. dass Aethyl und Acetyl verschiedene Wasserstoffatome des Isatins substituiren, sondern auch die aus der Luft gegriffene, durch Nichts motivirte Behauptung, dass zwei isomere Isatine vorhanden sein müssten. Noch mehr: das ganze Capitel, „Theoretisches" überschrieben (s. oben S. 65 ff.), durch welches Baeyer sein Ansehen als Chemiker schwer geschädigt hat, ist gegenstandslos.

Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren:

von

F. Salomon.

Einleitung.

Musculus[1]) stellte auf Grund einiger weniger Versuche die Behauptung auf, dass sowohl durch Einwirkung der Diastase, als der Schwefelsäure, die Stärke in zwei Moleküle Dextrin und ein Molekül Zucker gespalten werde, und dass die Säure später auf das zuerst gebildete Dextrin, aber sehr langsam, einwirke. Den ersten sehr energischen Widerspruch erfuhr diese Ansicht von Payen[2]), welcher dagegen die Meinung vertrat, weder durch Einwirkung der Säure, noch der Diastase sei eine Spaltung im Sinne von Musculus zu bemerken, vielmehr finde eine gradweise Umwandlung statt. Bei der Diastase verhindere der gebildete Zucker die weitere Umwandlung des Dextrins; sobald derselbe fortgenommen sei, beginne die Wirkung der Diastase von Neuem.

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **60**, 203.

[2]) Compt. rend. **53**, 1217.

Später[1]) vertheidigte Musculus seine Ansicht, während Payen[2]) im Jahre 1865 und 1866 dieselbe mit neuen Hilfsmitteln bestreitet.

Im Jahre 1867 schliesst sich Philipp[3]) und 1870 Schwarzer[4]) der Ansicht von Payen an, während O'Sullivan in seinen 1872—76 erschienenen Abhandlungen[5]), sowie auch Brown und Heron[6]), der erstere für die Einwirkung der Schwefelsäure und der Diastase, die letzteren nur für die Einwirkung der Diastase einen gleichen oder ähnlichen Verlauf, wie s. Z. Musculus, befürworten.

Man wird schon aus diesen wenigen Angaben, welche die, über diesen streitigen Punkt veröffentlichten Arbeiten bei weitem nicht erschöpfen, ersehen, dass die Lösung der vorliegenden Frage mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft sein muss, da sich so widersprechende Ansichten lange Zeit neben einander halten konnten.

Von dem Wunsche beseelt, diese Reactionen in ihrem wahren Verlaufe kennen zu lernen, bin ich vor etwa fünf Jahren an die Arbeit gegangen. Die Versuche, welche ich im Laufe dieser Zeit anstellte, sind von wechselndem Erfolg begleitet gewesen und sehr oft derartig allen meinen Erwartungen widersprechend ausgefallen, dass ich manchmal versucht war, die ganze Arbeit aufzugeben und meine Kraft anderen Problemen zuzuwenden, die einen besseren Erfolg zu sichern schienen. Namentlich gerieth ich, wie wohl leicht erklärlich, in eine solche Stimmung, als durch die Veröffentlichung von Soxhlet[7]) die Ungenauigkeit der Fehling'schen Zuckerprüfung klargelegt war, wodurch ganze Reihen von Versuchen, welche ich schon ausgeführt hatte, fast werthlos wurden.

---

[1]) Das. 54, 194.
[2]) Ann. chim. phys. [4] 4, 286; 7, 382.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 10, 400.
[4]) Dies. Journ. [2] 1, 212.
[5]) Journ. chem. soc. [2] 10, 579; [3] 2, 125; [3] 1, 487.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 199, 165.
[7]) Dies. Journ. [2] 21, 227 ff.

Nach langem Ueberlegen kam ich damals zu dem Vorsatz, den Hauptzweck, die Entscheidung der oben erwähnten Reaction der Diastase und der verdünnten Säuren auf die Stärke, vorläufig ganz ausser Acht zu lassen und zunächst mein Augenmerk allein auf die genaue Feststellung der hervorragenden analytischen Merkmale aller eventuell bei diesem Vorgange in Betracht kommenden Körper zu richten.

Diesem Vorsatze getreu habe ich nach einander, soweit es für meine Zwecke nöthig schien, zunächst die Anfangs- und Endprodukte des Processes, also Stärke und Dextrose, später die Zwischenprodukte, als: lösliche Stärke, Dextrin und Maltose, genau untersucht und erst dann, wie im Gange der Arbeit leicht zu verfolgen ist, den wahren Verlauf der Einwirkung verdünnter Säuren mit der grösstmöglichen Sicherheit festgestellt.

Die erste Grundlage, nämlich die sorgfältige Ermittelung der Elementarzusammensetzung der Stärke und der Menge des bei ihrer vollständigen Umwandlung mit Säuren resultirenden Zuckers veröffentlichte ich schon etwas früher[1]), ebenso habe ich schon vor einiger Zeit im Repert. f. analyt. Chemie über die analytischen Elemente der Stärke und der Dextrose berichtet[2]). Da aber dieses letzte Blatt einen beschränkten Leserkreis besitzt, so mögen die dort veröffentlichten Daten schon der Vollständigkeit halber im Folgenden nochmals Platz finden.

I. Theil. Feststellung der analytisch wichtigen Merkmale der in Frage kommenden Körper.

Die Stärke.

Da in der quantitativen Bestimmung der Stärke seit meiner Veröffentlichung im Repertorium für analytische Chemie keine wesentliche Verbesserung eingetreten ist, so lasse ich hier die erwähnte Abhandlung fast wörtlich folgen:

Betrachtet man die in den Lehrbüchern angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Stärke, so findet

---

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 348, sowie das. [2] 26, 324.

[2]) Repert. f. analyt. Chem. 1881, S. 274 u. S. 309.

man, dass dieselben meistentheils auf eine Umwandlung der Stärke in Dextrose (Glucose, Stärkezucker) mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure gegründet sind. Nun hat aber Allihn in einer sehr sorgfältigen und schönen Untersuchung über den Verzuckerungsprocess[1]) bewiesen, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke unter den Bedingungen, wie sie in der Regel bei den Analysen der Stärke gehandhabt werden, niemals eine vollständige Verzuckerung erfolgt, sondern dass im günstigsten Falle 95 pCt. der Stärke verwandelt werden.

Die von mir in gleicher Richtung angestellten Versuche haben genau dasselbe Resultat ergeben und werden später folgen; jedenfalls steht soviel absolut fest, dass die Verzuckerung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure für analytische Zwecke vollständig unbrauchbar ist. Dagegen giebt es eine andere Methode der Verzuckerung, welche es ermöglicht, sämmtliche Stärke in Dextrose zu verwandeln und die theoretisch berechnete Menge davon zu erhalten.

Diese Methode rührt von Sachsse her und ist im Chem. Centralbl. 1877, S. 732 näher beschrieben worden. Danach bedient man sich zur Hydratisirung der Stärke der Salzsäure, und zwar nach folgender Vorschrift: 2,5—3 Grm. bei 100°—110° getrockneter Stärke[2]) werden in einem Kolben mit 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. einer Salzsäure von 1,125 spec. Gew. drei Stunden lang am Rückflusskühler (ein etwa 1—$1^1/_2$ Meter langes Glasrohr genügt) im siedenden Wasser erhitzt. Nach Beendigung der Reaction erhält man eine farblose Flüssigkeit, in welcher nur wenige Flocken eines weissen, der Hauptsache nach aus Zellenmembran gebildeten Rückstandes enthalten sind.

Soll dieser unlösliche Rückstand bestimmt werden, so sammelt man ihn auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter, wäscht ihn dann sorgfältig aus, trocknet bei 100° und wägt ihn. Die vereinigten Filtrate werden vorsichtig mit Kalilauge

---

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 50.

[2]) Diese Temperatur genügt nicht zur völligen Trocknung, wie weiter unten bewiesen ist.

neutralisirt, auf ein bestimmtes Volum gebracht und die vorhandene Zuckermenge titrirt. — Soweit die Vorschrift von Sachsse die Verzuckerung selbst behandelt, ist sie vollständig zuverlässig; ob dasselbe der Fall ist mit den von demselben Chemiker zur Bestimmung des Zuckers angewandten Titrationsmethoden, muss ich dahingestellt sein lassen. Sicher ist nach meinen Untersuchungen nur soviel, dass die von Sachsse auf Grund der a. a. O. mitgetheilten Versuche aufgestellte Behauptung, die Formel der Stärke sei nicht $C_6H_{10}O_5$, sondern, wie schon Nägeli angenommen hat, $C_{36}H_{62}O_{31}$, mit den von mir bei der Verzuckerung gefundenen Thatsachen nicht übereinstimmt; denn erstens habe ich stets bei allen Verzuckerungen, auch wenn sie mit Schwefelsäure ausgeführt waren, die theoretisch berechnete spec. Drehung der Lösungen und den berechneten Zuckergehalt (aus dem spec. Gew.) endgültig beobachtet, zweitens aber habe ich auch durch die Behandlung mit Salzsäure nach der angegebenen Vorschrift Sachsse's und nachherige Bestimmung des Zuckers mit Hülfe von Allihn's gravimetrischer Methode stets sehr annähernd diejenige Dextrosemenge erhalten, welche nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Stärke}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}}$$

hätte entstehen müssen, nämlich für je 100 Thle. Stärke 111,1 Thle. Dextrose.

Die Abweichungen in den von Sachsse erhaltenen Resultaten sind wahrscheinlich sowohl auf dessen Zuckerbestimmungen, als auch auf das ungenügende Trocknen seiner Proben zurückzuführen. Der erste Punkt, nämlich die Ausführung der Zuckerbestimmungen, ist in der letzten Zeit durch die umfassenden Untersuchungen Soxhlet's[1]) klargelegt und später durch Allihn's Arbeit vervollständigt; der zweite Punkt über die richtige Temperatur für das Trocknen der Stärke soll in den folgenden Zeilen näher besprochen werden.

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 230 ff.

Für eine genaue Analyse der Stärke sind folgende Bestimmungen wesentlich:

1. Die Bestimmung der Trockensubstanz, resp. des Wassergehaltes.

2. Die Ermittelung der nicht verbrennlichen Bestandtheile (Asche).

3. Die quantitative Bestimmung der in verdünnten Säuren unlöslichen Substanzen (Cellulose N-haltige Körper etc.).

4. Die Verwandlung in Zucker durch verdünnte Salzsäure und die quantitative Bestimmung desselben.

1. Die Ermittelung des hygroskopischen Wassers in der Stärke.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in der Stärke ist nicht so einfach, als sie auf den ersten Blick erscheinen könnte. Schon Nägeli hat in seinen Beiträgen zur Kenntniss der Stärkegruppe über diesen Punkt Klage geführt, während Sachsse (a. a. O. S. 733) sich einfach mit diesem Punkte abfindet, indem er bei 100°—110° trocknet und den Wasserverlust unter diesen Umständen bei verschiedenen Proben derselben Stärke gleich hoch findet.

Allihn, welcher a. a. O. S. 81 denselben Gegenstand berührt, findet ein derartiges Trocknen bei 100°—110° nicht ausreichend, und erhitzt deshalb unter Anwendung eines Wasserstoffstromes auf 115°—120° im Luftbad, oder bis 114° im Chlorammoniumbad bis zu constantem Gewichte. Der Wasserstoff wurde vor der Wägung durch trockne Luft verjagt, und so ergaben die erhaltenen Zahlen etwa um 1 pCt. niederere Werthe für die Trockensubstanz, als beim Trocknen zwischen 100°—110°. Aehnliches fand Maschke[1]), als er Stärke zwei Tage bei 100° bis zu constantem Gewichte trocknete und dann noch eine Stunde bei 150° erhitzte; es erfolgte dann noch ein Gewichtsverlust von ca. 1 pCt. Dieser letzte Versuch ist wohl wenig beweisend, immerhin deuten die sämmtlichen Angaben darauf hin, dass eine genaue Feststellung des für die Stärke nöthigen Trocken-

[1]) Dies. Journ. 61, 1.

punktes ausserordentlich geboten war, und sind im Folgenden die zu diesem Zwecke angestellten Versuche niedergelegt.

A. Kartoffelstärke.

Zu diesen Versuchen wurde eine später vollständig analysirte und sehr reine, käufliche Kartoffelstärke verwendet, dieselbe wurde, wie auch alle folgenden Proben (Reis- und Weizenstärke), bei den angegebenen Temperaturen im Luftbade erwärmt. Das Luftbad enthielt doppelte Wandungen, deren Zwischenraum mit Oel gefüllt war. Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Thermoregulators möglichst constant gehalten. Die Proben blieben bei der angegebenen Temperatur stets 12—16 Stunden und erkalteten in mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Exsiccatoren.[1])

Probe No. I. 8,023 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 6,218 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 6,189 „ „
„ 120° = 6,1805 „ „
„ 130° = 6,158 „ „

Probe No. II. 10,633 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 8,228 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 8,200 „ „
„ 120° = 8,188 „ „
„ 130° = 8,160 „ „

Probe No. III. 9,264 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 7,171 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 7,138 „ „
„ 120° = 7,138 „ „
„ 130° = 7,117 „ „

Probe No. IV. 7,678 Grm. lufttrockne Kartoffelstärke gaben:
bei 100° = 5,933 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 5,922 „ „
„ 120° = 5,909 „ „
„ 130° = 5,898 „ „

[1]) Chlorcalcium genügt nicht, wenn es sich um die vollständige Austrocknung von Stärke handelt. Bei allen Stärkeproben, welche über Chlorcalcium getrocknet waren, zeigte sich ein sehr schwankender Wassergehalt, ja oft hatten schon völlig trockne Proben beim Stehen über $CaCl_2$ wieder Wasser aufgenommen.

B. Reisstärke.

Die angewandte Reisstärke war aus der käuflichen sogenannten Strahlenstärke durch Auswaschen mit verdünnter ca. 0,3proc. Salzsäure, dann mit Wasser, darauf mit verdünntem Ammoniak und nach Entfernung desselben wieder mit Wasser vollständig gereinigt worden, und hatte einen Aschengehalt von nur 0,04 pCt.

Probe No. I. 5,227 Grm. lufttrockne Reisstärke gaben:

bei 100° = 4,332 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 4,322 „ „
„ 120° = 4,304 „ „
„ 130° = 4,291 „ „

Probe No. II. 5,5485 Grm. lufttrockne Reisstärke gaben:

bei 100° = 4,6035 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 4,5915 „ „
„ 120° = 4,5765 „ „
„ 130° = 4,5535 „ „

Probe No. III. 4,2620 Grm. lufttrockne Reisstärke gaben:

bei 100° = 3,5355 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 3,5215 „ „
„ 120° = 3,5085 „ „
„ 130° = 3,4970 „ „

C. Weizenstärke.

Diese Weizenstärke wurde von Hrn. Schulze untersucht, dieselbe war gleich der Reisstärke einer vorhergehenden Reinigung durch verdünnte Salzsäure, Ammoniak etc. unterzogen worden.[1])

Da Hr. Schulze in einer besonderen Arbeit seine Resultate zu verwerthen gedenkt, so gebe ich die diesbezüglichen Versuche ohne die belegenden Zahlenwerthe in der nachfolgenden Zusammenstellung.

---

[1]) Die sämmtlichen untersuchten Stärkesorten sind mit Hülfe des Mikroskops auf ihre Reinheit von Stärke anderen Ursprungs geprüft.

Zusammenstellung des Verhaltens der drei Stärkearten bei Temperaturen von 100°—130°.

A. Kartoffelstärke.

Nummer der Probe.	Wasserverlust bei 100°.	Differ. bei 100° bis 110°.	Wasserverlust bei 110°.	Differ. bei 110° bis 120°.	Wasserverlust bei 120°.	Differ. bei 120° bis 130°.	Wasserverlust bei 130°.
I.	22,51	0,35	22,86	0,19	22,97	0,28	23,25
II.	22,62	0,27	22,89	0,06	22,95	0,31	23,26
III.	22,60	0,35	22,95	0,00!	22,95	0,23	23,18
IV.	22,73	0,14	22,87	0,17	23,04	0,14	23,18
			B. Reisstärke.				
I.	17,123	0,191	17,314	0,345	17,659	0,248	17,907
II.	17,032	0,216	17,248	0,330	17,518	0,415	17,933
III.	17,046	0,329	17,375	0,305	17,680	0,270	17,950
			C. Weizenstärke.				
I.	19,608	0,126	19,734	0,328	20,062	0,369	20,428
II.	19,559	0,225	19,781	0,369	20,150	0,175	20,325
III.	19,635	0,263	19,898	0,298	20,196	0,245	20,441

Bei den sämmtlichen hier angeführten Trockenproben wurde der Gehalt an Wasser bei ein und derselben Temperatur constant, so dass es (wie ja auch meist bisher geschah) von dem Belieben des Analytikers abhing, bei welcher Temperatur über 100° er seine Bestimmungen vornehmen wollte, somit also bisher keine feste Grundlage für diese Bestimmungen vorhanden war.

Ich habe nun aber gefunden, dass, sobald die Temperatur über 120° steigt, selbst schon bei 125° eine deutliche Gelbfärbung bei allen Proben bemerkbar wird, mithin unzweifelhaft eine weitergehende Zersetzung eintritt, ausserdem aber ersieht man bei genauer Betrachtung der oben angeführten Tabelle, dass der Wasserverlust der einzelnen Proben bei 120° am constantesten erscheint, und zwar insofern, als dann die Wassergehalte der verschiedenen Proben derselben Stärkeart stets einander am nächsten sind.

Rechnet man dazu die gleichfalls durch sorgfältige Analysen constatirte Thatsache, dass bei einer Temperatur von 120° getrocknete Stärke stets nach der Verzuckerung die

höchsten Reductionswerthe, eine bei höherer Temperatur getrocknete Stärke, aber niedriger liegende Zahlen ergiebt, so ist durch alles dieses unzweifelhaft bewiesen, dass die vollständige Trocknung der Stärke nur bei 120° zu erreichen ist, und dass man sich hüten muss, höhere Temperaturen in Anwendung zu bringen.

Der Aufwand von Zeit und Mühe, welchen ich, unterstützt von Hrn. Schulze, gebraucht habe, um diese einfache Thatsache festzustellen, würde fast komisch erscheinen, wenn es sich nicht gerade um die Stärke gehandelt hätte, und wenn nicht zahlreiche, vor diesen Versuchen angestellten Arbeiten zum Theil gerade durch die Nichtbeachtung dieses Punktes beinahe werthlos geworden wären.

2. Veraschung.

Die Methode, welche zur Veraschung der Stärke in Anwendung kam, ist allgemein gebräuchlich. Die abgewogene, lufttrockne Stärke wurde in der Platinschale verkohlt und dann in der Muffel durch vorsichtiges Glühen die vollständige Veraschung herbeigeführt.

3. Bestimmung und Verhalten des in Säuren unlöslichen Rückstandes.

Bei der Verzuckerung der verschiedenen Stärkesorten mit Säuren bleibt stets ein in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand, den man gewöhnlich als Stärkecellulose in Rechnung bringt. Ich habe gefunden, dass diese Substanz zum grössten Theil in Alkohol und Aether löslich ist, und der lösliche Theil eine fettartige Beschaffenheit zeigt.

Um die Menge desselben zu bestimmen und bei der Analyse der Stärke in Rücksicht ziehen zu können, wird derselbe nach Allihn's Vorgang durch Filtration der invertirten Flüssigkeit über Asbest gesammelt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100°—110° getrocknet, dann gewogen.

4. Die Verzuckerung und die zur quantitativen Bestimmung der Dextrose angewandte Reductionsmethode.

Schon in der Einleitung ist bemerkt, dass die von Sachsse angegebene Inversion der Stärke mittelst Salzsäure

bei genauer Einhaltung der aufgeführten Mengenverhältnisse zuverlässig ist.

Um aber den bei dieser Verwandlung gebildeten Traubenzucker zu bestimmen, habe ich diejenige Methode verwendet, welche bei Berücksichtigung aller von Soxhlet seiner Zeit angegebenen Vorsichtsmaassregeln und bei möglichster Zeitersparniss[1]) die besten Resultate ergiebt, nämlich das gravimetrische Verfahren von Allihn (a. a. O. S. 52). Hat man reine Zuckerlösungen, so sind die erhaltenen Reductionswerthe stets mit denjenigen identisch, welche von Allihn angegeben wurden. Sind dagegen die Lösungen durch andere Körper verunreinigt, so sind zuverlässige Resultate auch mit Hülfe dieser Methode nur dann zu erreichen, wenn man dafür sorgt, dass fast die ganze in Anwendung kommende Kupferlösung reducirt wird; oder, mit anderen Worten, wenn man den zu prüfenden Lösungen einen Gehalt von annähernd 1 pCt. an reducirendem Zucker ertheilt.

Wie die gleich mitzutheilenden Versuche über die Verzuckerung der Kartoffelstärke beweisen, sind hier auch bei Anwendung verdünnter Lösungen gute Resultate erlangt; dasselbe gilt von der Reisstärke. Dagegen ist Hr. Schulze, welchem ich die Versuche über die Verzuckerung der Weizenstärke übertragen habe, bei dieser Stärkeart auf Unregelmässigkeiten der Reduction gestossen, die sich nur durch die Gegenwart eines in der Weizenstärke vorhandenen oder mit dem Zucker bei der Inversion mit Säuren gleichzeitig gebildeten, reducirenden Körpers erklären lassen. Die Zahlen fielen bei Anwendung von verdünnteren Lösungen zu hoch aus und wurden erst den theoretischen Werthen entsprechend, als man stets annähernd procentige Lösungen zur Bestimmung verwendete, so dass also eine Nachreduction, wie Allihn diese Erscheinung benennt, nicht mehr eintreten konnte.

Als weiteren Beleg für die in der Abhandlung an ver-

---

[1]) Soxhlet's Titrationsverfahren ist bei aller Sicherheit etwas zu zeitraubend.

schiedenen Stellen ausgesprochenen Behauptungen möge zum Schluss die Analyse der Kartoffelstärke vollständig angeführt werden, von welcher schon oben bei Bestimmung des Wassergehaltes die Rede war.

Wassergehalt.

Der aus den vier Analysen (s. oben) berechnete Wasserverlust bei 120° betrug 22,980 pCt.

Asche.

I. 12,1965 Grm. lufttrockne Stärke gaben 0,0325 Grm. Asche = 0,267 pCt.

II. 9,668 Grm. lufttrockne Stärke gaben 0,0270 Grm. Asche = 0,279 pCt.

Mittel = 0,273 pCt. Asche.

In verdünnten Säuren unlöslicher Rückstand.

Die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurde bei Gelegenheit grösserer Versuche mit derselben Kartoffelstärke ausgeführt.

I. 61,75 Grm. gaben 0,155 Grm. unlösl. Rückstand = 0,251 pCt.
II. 61,75 „ „ 0,150 „ „ „ = 0,243 „

Mittel = 0,247 pCt. unlösl. Rückstand.

Bestimmung der durch Inversion gebildeten Zuckermenge.

I. 3,097 Grm. lufttrockne Stärke mit 200 Ccm. Wasser u. 20 Ccm. Salzsäure von 1,125 spec. Gew. drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt, die Lösung auf 500 Ccm., und je 25 Ccm. nach Allihn's Vorgang zur Reduction gebracht.

25 Ccm. gaben im Mittel bei drei Versuchen 254 Mgrm. Cu = 131,35 Mgrm. Zucker in 500 Ccm. = 20 × 131,35 = 2,627 Grm. Zucker.

Da 111,1 Grm. Zucker = 100 Grm. absolut reiner Stärke sind, so entsprechen 2,627 Grm. Zucker = 2,355 Grm. Stärke = 76,04 pCt.

II. 3,225 Grm. lufttrockne Stärke in derselben Weise behandelt, wie Probe I. 25 Ccm. gaben im Mittel 226 Mgrm. Cu, daraus berechnet 2,756 Grm. Zucker in 500 Ccm.

2,756 Grm. Zucker = 2,472 Grm. Stärke = 76,65 pCt.

III. 3,0145 Grm. lufttrockne Stärke wie No. 1 behandelt. 25 Ccm. gaben als Mittel aus vier Versuchen = 248 Mgrm. Cu, daraus berechnet 2,562 Grm. Zucker in 500 Ccm.

2,562 Grm. Zucker = 2,306 Grm. Stärke = 76,50 pCt.

Das Mittel aus allen drei Bestimmungen ist demnach

= 76,4 pCt.,

und die Stärke hat folgende Zusammensetzung:

Reine Stärke	76,400
Unlöslicher Rückstand	0,247
Asche	0,273
Wasser	22,980
	99,900

Zuletzt will ich noch bemerken, dass ich bei allen Bestimmungen, bei welchen Stärke zu untersuchen ist, es vorziehe, wie Allihn s. Z., die lufttrockne Substanz zu verwenden und den Trockengehalt in besonderer Probe festzustellen. Die trockne Stärke ist, wie schon aus dem oben in der Anmerkung angeführten Versuche hervorgeht, derartig hygroskopisch, dass es nicht möglich ist, sie in offenen oder undicht schliessenden Gefässen richtig abzuwägen.

Die Dextrose (Traubenzucker).

Die Eigenschaften des Traubenzuckers, so weit sie für die vorliegende Arbeit von Werth sind, ergeben sich aus den Versuchsdaten, welche ich schon i. J. 1881 veröffentlichte, und da auch hierfür keine bemerkenswerthe neue Thatsachen ermittelt sind, so kann ich genau das dort Gesagte wiederholen und brauche nur Weniges hinzuzufügen.

a) Das specifische Gewicht der wässrigen Dextroselösungen.

Obgleich über das spec. Gew. der Lösungen des Traubenzuckers in Wasser einzelne Angaben vorliegen, so habe ich es dennoch vorgezogen, durch eigene Versuche die betreffenden Zahlenwerthe festzustellen.

Ich wurde hierzu um so mehr veranlasst, da eine wirklich reine Dextrose erst seit den Arbeiten von Tollens[1]) und Soxhlet[2]) näher bekannt ist, und es für mich namentlich darauf ankam, das spec. Gew. 10—11proc. Zuckerlösungen auf das Sorgfältigste festzustellen, um so eine Zahl zu erhalten, die für die Berechnung der in einer Lösung vorhandenen Stärkeverwandlungsprodukte dienen konnte, und deren Genauigkeit über allem Zweifel stand.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1876**, S. 1531.

[2]) Dies. Journ. [2] **21**, 227 ff.

Ein sehr werthvolles Material lieferten mir zu diesem Zweck die von Tollens[1]) bei seinen sorgfältigen Untersuchungen über die spec. Drehung der Dextrose angegebenen Bestimmungen, aus denen ich durch Umrechnung die entsprechenden spec. Gew. bei 17,5° für die Volumeinheit (100 Ccm.) ableiten konnte, sodann aber haben die von mir selbst angestellten Versuche mit Quantitäten von 5—15 Grm. reinster Dextrose (theils aus Rübenzucker, theils aus Stärke dargestellt) die für die Aufstellung der unten mitgetheilten Tabelle nöthigen Zahlen ergeben. Es würde zu viel Platz fortnehmen, wollte ich die Umrechnungen der Tollens'schen Zahlen, sowie meine eigenen Versuche näher belegen. Die Richtigkeit der ausgeführten Bestimmungen zeigte sich schon daraus, dass bei der graphischen Darstellung derselben, indem die spec. Gew. als Ordinaten, der Zuckergehalt als Abscisse eingetragen wurden, eine (nur in den höheren Theilen über 30 pCt. hinaus wenig abweichende) gerade Linie resultirte.

Die zehn Bestimmungen, aus welchen ich die für mich wichtigste Zahl, nämlich das spec. Gew. 10proc. (10 Grm. in 100 Ccm.) Zuckerlösung bei 17,5° entnahm, lieferten folgende Zahlenwerthe:

Versuch	2	spec. Gew.	1,03818	Tollens.
„	3	„ „	1,03833	
„	4	„ „	1,03836	
„	5	„ „	1,03811	
„	27	„ „	1,03793	Salomon.
„	28	„ „	1,03800	
„	29	„ „	1,03795	
„	30	„ „	1,03793	
„	32	„ „	1,03811	
„	4	„ „	1,03823	Schulze.

Es berechnet sich hieraus im Mittel 1,03811, und ich habe daher die Zahl 1,0381 als die dem richtigen Werthe am nächsten liegende angenommen.

Zu bemerken ist noch, dass der zu den Versuchen benutzte Traubenzucker bei Temperaturen zwischen 100°—110°

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1587.

bis zum constanten Gewicht 24 bis 36 Stunden getrocknet wurde und für die Wägung über Schwefelsäure erkaltete. Die dann genau abgewogene, absolut wasserfreie Dextrose löste ich im 50 oder 100 Ccm. fassenden Kölbchen, und bestimmte nach vorhergehender Temperatureinstellung bei 17,5° das spec. Gew. Die in der Lösung befindliche Quantität des Zuckers wurde fast regelmässig durch die Bestimmung des Reductionsvermögens und durch die Polarisation controlirt.

Aus zehn Versuchen, welche ich selbst anstellte, sowie aus den von Tollens entnommenen Zahlen ist die folgende Tabelle berechnet.

Tabelle zur Ermittelung der Gramme wasserfreier Dextrose in 100 Ccm. wässriger Lösung aus dem spec. Gew. bei 17,5°.[1])

Grm. Dextrose.	Spec. Gew.	Grm. Dextrose.	Spec. Gew.	Grm. Dextrose.	Spec. Gew.	Grm Dextrose.	Spec. Gew.
1	1,00375	16	1,0610	31	1,1170	46	1,1716
2	1,0075	17	1,0649	32	1,1205	47	1,1753
3	1,0115	18	1,0687	33	1,1240	48	1,1790
4	1,0153	19	1,0725	34	1,1275	49	1,1825
5	1,0192	20	1,0762	35	1,1310	50	1,1863
6	1,0230	21	1,0800	36	1,1348	51	1,1900
7	1,0267	22	1,0838	37	1,1383	52	1,1935
8	1,0305	23	1,0876	38	1,1420	53	1,1968
9	1,0342	24	1,0910	39	1,1456	54	1,2005
10	1,0381	25	1,0946	40	1,1494	55	1,2040
11	1,0420	26	1,0985	41	1,1530	56	1,2075
12	1,0457	27	1,1020	42	1,1568	57	1,2110
13	1,0495	28	1,1058	43	1,1605	58	1,2148
14	1,0533	29	1,1095	44	1,1643	59	1,2183
15	1,0571	30	1,1130	45	1,1680	60	1,2218

Um jeden Irrthum bei Benutzung dieser Tabelle auszuschliessen, will ich nochmals hervorheben, dass dieselbe aus dem bei 17,5° ermittelten spec. Gew. einer Dextrose-

[1]) Wasser von 17,5° = 1.

lösung die Anzahl Gramme ersehen lässt, welche in 100 Ccm. Lösung enthalten sind. Will man mit Hülfe dieser Tabelle die Anzahl Gramme Zucker auffinden, welche sich in 100 Grm. einer Zuckerlösung gelöst befinden, so ist einfach der ermittelte Zuckergehalt für 100 Ccm. durch das spec. Gew. der betreffenden Dextroselösung zu dividiren.

Als Beispiel für diese Umrechnung und zugleich zum Beweise für die Richtigkeit der Tabelle können zwei Beobachtungen von Soxhlet[1]) dienen, welche derselbe bei Gelegenheit der Ermittelung des spec. Drehungsvermögens des Traubenzuckers ausführte. Soxhlet fand:

Versuch No. I. Das spec. Gew. einer Traubenzuckerlösung, welche 18,6196 Grm. Zucker in 100 Grm. enthielt, zu 1,0756 bei 17,5°.

Versuch No. II. Das spec. Gew. einer Traubenzuckerlösung, welche 18,591 Grm. in 100 Grm. Lösung enthielt, zu 1,076 bei 17,5°.

Sucht man in der Tabelle das spec. Gew. 1,0760, so findet man, dass diesem spec. Gew. ein Gehalt von 20 Grm. Zucker in 100 Ccm. Lösung gleichkommt.

100 Ccm. wiegen nun aber 107,62 Grm., also enthalten 107,62 Grm. der Lösung 20 Grm. Zucker und 100 Grm. der Lösung enthalten $\frac{20}{107{,}62} \times 100 = 18{,}59$ Grm., somit genau die von Soxhlet in Versuch II angewandte Zuckermenge. Die zahlreichen Versuche von Tollens, Soxhlet und mir, welche die Werthe zu der vorliegenden Tabelle ergeben haben, berechtigen mich wohl zu dem Ausspruch, dass dieselbe auf jeden Fall zuverlässig ist, und dass alle bisher in dieser Richtung für den Traubenzucker aufgestellten Tabellen hiernach corrigirt werden müssen.

Die von Hofmann, Graham und Redwood aufgestellte Tabelle, welche in viele Lehr- und Handbücher (z. B. Muspratt) übergegangen ist, enthält etwas zu hoch liegende

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 252.

specifische Gewichte[1]), dagegen stimmen meine Zahlen recht gut mit den von W. Schulze[2]) für den Extractgehalt der Bierwürzen ermittelten Werthen, so dass dadurch eine althergebrachte Meinung gerechtfertigt erscheint, welche für die Lösungen des Traubenzuckers und des Würzeextractes gleiches spec. Gew. bei gleicher Concentration annimmt.

b) Verhalten der Dextrose zu alkalischer Kupferlösung.

Obgleich man schon früher die Erfahrung gemacht hatte, dass das Reductionsvermögen des Traubenzuckers gegen Fehling'sche Lösung nicht ganz constant sei, sondern durch die Concentration der Flüssigkeiten beeinflusst würde, so hat man diesem Punkte wenig Aufmerksamkeit geschenkt und nach den Bestimmungen Fehling's allgemein angenommen, dass 1 Mol. Traubenzucker rund 5 Mol. Kupferoxyd reducirt.

Die überaus gründliche und sorgfältige Untersuchung, welche Soxhlet[3]) über das Reductionsvermögen der wichtigeren Zuckerarten angestellt hat, deren ich schon früher gedachte, hatte von der hergebrachten Annahme vollständig abweichende Resultate ergeben.

Da es von Interesse ist, über die bei diesen Reductionen herrschenden Gesetze orientirt zu sein, so mögen die allgemeinen Schlussfolgerungen, welche Soxhlet aus seinen Untersuchungen gezogen hat, hier nochmals hervorgehoben werden. Soxhlet sagt S. 289: Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen haben die beiden Hauptresultate ergeben:

1. Jede der untersuchten Zuckerarten — Invertzucker, Traubenzucker (Dextrose), Milchzucker, Lactose und Maltose — hat ein anderes Reductionsvermögen für alkalische Kupferlösungen.

2. Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Zucker ist kein constantes, sondern ein variables, abhängig

---

[1]) Schon oben ist darauf hingewiesen, dass erst in letzter Zeit die Methoden zur Herstellung einer wirklich reinen Dextrose bekannt wurden. Die Versuche von Hofmann, G. u. R. stammen aus dem Jahre 1852.

[2]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1878, S. 19 f.

[3]) Dies. Journ. [2] 21, 227 f.

a. von der Concentration der auf einander wirkenden Lösungen,

b. von der Menge des in Lösung befindlichen Kupfers, oder, was Regel ist, es wirken beide unter a. und b. genannten Factoren bestimmend auf das Reductionsverhältniss ein.

Nachdem diese Resultate bekannt geworden waren, musste man natürlich die alte Manier der Zuckerbestimmungen nach Fehling aufgeben, und in der That hat gewiss Jeder, der sich längere Zeit mit Reductionen der angegebenen Art beschäftigte, das Gefühl der Unsicherheit kennen gelernt, welches sich sehr bald bei diesen Titrationen einschlich. Die Resultate waren stets wechselnd, wenn man auch noch so penibel vorging.

Unter Berücksichtigung der oben angeführten Thatsachen hat nun Soxhlet gleichzeitig versucht, die auf der reducirenden Wirkung der Zuckerarten gegründete Methode der Zuckerbestimmung so herzurichten, dass die Zuverlässigkeit der Resultate gewahrt wurde. Er hat über dieses modificirte Verfahren a. a. O. S. 295 f. näher berichtet. Dieses Verfahren ist aber bei aller Genauigkeit etwas zeitraubend, und habe ich, wie schon früher erwähnt, der Methode von Allihn[1]), welche alle durch Soxhlet aufgedeckten Fehler der alten Fehling'schen Vorschrift vermeidet, den Vorzug gegeben.

Einige von den Versuchen, welche ich selbst angestellt habe, um mich von der Richtigkeit und Zuverlässigkeit des letztgenannten Verfahrens zu überzeugen, lasse ich hier folgen. Eine grosse Reihe anderer sind von Practikanten des hiesigen chemisch-technischen Laboratoriums auf meine Veranlassung ausgeführt worden, und alle haben ergeben, „dass die Allihn'sche Methode unter genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen zuverlässige Resultate giebt, wenn kein anderer Körper als Traubenzucker zugegen ist."

[1]) Dies. Journ. [2] **22**, 52.

Versuch No. II. Dextrose aus Rübenzucker. 9,886 Grm. Zucker zu 100 Ccm. gelöst. 25 Ccm. der Lösung zu 250 Ccm. verdünnt und von dieser verdünnten Lösung 25 Ccm. nach der a. a. O. S. 56 von Allihn gegebenen Vorschrift behandelt, gefälltes Cu = 459 Mgrm. (Mittel aus vier Versuchen) = 247,5 Mgrm. Zucker, 247,5 × 40 = 9,900 Grm. Zucker = 100,01 pCt.

Versuch No. X. Dextrose aus Rübenzucker. 6,8035 Grm. bei 100°—110° getrocknet und über H_2SO_4 erkaltete Dextrose zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst.

25 Ccm. der Lösung, enthaltend 1,70088 Grm. Zucker, zu 175 Ccm. verdünnt.

Davon 25 Ccm. zur Reduction benutzt, gaben in drei Versuchen 452 Mgrm. Kupfer = 243,4 Mgrm. Zucker × 7 = 1,7038 Grm. Dextrose = 100,16 pCt.

Versuch No. IV. Dextrose aus Rübenzucker nach Soxhlet. 5,065 Grm. Zucker zu 49,894 Ccm. gelöst = 10,1515 Grm.: 100 Ccm.

25 Ccm. der Lösung zu 250 Ccm. verdünnt, davon je 25 Ccm. nach Allihn behandelt, gefällt 470 Mgrm. Cu (im Mittel) = 254 Mgrm. Zucker × 40 = 10,160 Grm. Zucker = 100,08 pCt.

Versuch No. V. Dextrose aus Stärke. 4,8985 Grm. wasserfr. Zucker zu 49,894 Ccm. gelöst = 9,178 Grm. Zucker: 100 Ccm.

25 Ccm. dieser Lösung zu 250 Ccm. verdünnt und nach Allihn reducirt.

25 Ccm. gaben 451 Mgrm. Cu = 242,8 Grm. Zucker × 40 = 9,712 Grm. Zucker = 98,9 pCt.

Versuch No. I. Dextrose aus Stärke. 9,409 Grm. Zucker in 100 Ccm. gelöst.

25 Ccm. dieser Lösung zu 250 Ccm. verdünnt, davon 25 Ccm. nach Allihn behandelt, gaben 436 Mgrm. Cu = 233,9 Mgrm. Zucker × 40 = 9,356 Grm. Zucker = 99,44 pCt.

In allen den Fällen, wo der aus Rübenzucker nach Soxhlet's Vorschrift bereitete reine Traubenzucker zur Verwendung kam, zeigte sich vollständige Uebereinstimmung mit den durch Allihn ermittelten Werthen (Versuch II u. III).

Der zu Versuch I und IV benutzte Stärkezucker war von mir durch möglichst vollständige Verzuckerung reiner Reisstärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Trotzdem ich denselben wiederholt nach dem Verfahren von Tollens[1]) gereinigt hatte, so beweisen die angeführten Reductionswerthe, wie auch die um ein Geringes abweichende

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 487.

Polarisation, dass ein absolut reines Produkt auf diesem Wege äusserst schwierig erhalten wird.

Fasse ich zuletzt alle Beobachtungen zusammen, welche ich über die Allihn'sche Methode während den Hunderten von Versuchen, die unter meinen Augen ausgeführt sind oder von mir selbst angestellt wurden, gemacht habe, so ergiebt sich für reine Dextroselösungen vollständige Zuverlässigkeit. Absolut genau ist die Methode, wenn die Lösungen nahe an 1 pCt. enthalten; sind die Lösungen sehr verdünnt, so tritt zuweilen, namentlich bei verzögertem Sieden, eine Vergrösserung des Reductionswerthes ein, das gefällte Cu ist höher als die berechnete Menge.[1])

Ist die Dextrose mit anderen Körpern gemischt, so tritt auch dann, selbst wenn die Beimengungen für sich nicht reducirend wirken, bei längerem Erhitzen zuweilen eine Vergrösserung des Reductionsvermögens auf. Man hat dann nicht allein die Kochdauer möglichst einzuschränken, sondern es ist durch Vorversuche annähernd der Gehalt an reducirendem Zucker festzustellen, und nach diesem die Lösung so zu verdünnen, dass ungefähr 1 Grm. Dextrose in 100 Ccm. enthalten ist.

Durch diese Vorsichtsmaassregel verhindert man, dass nach erfolgter Reduction ein zu grosser Ueberschuss unveränderter Kupferlösung zurückbleibt, und dass diejenige Erscheinung eintritt, welche Allihn als Selbstreduction der Fehling'schen Lösung bezeichnet.

c. Das Verhalten der Dextroselösungen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Das optische Verhalten der wässrigen Dextroselösungen ist in der letzten Zeit durch Tollens[2]) sehr eingehend untersucht, und die von diesem Forscher ermittelte spec. Drehung für wasserfreien Traubenzucker in Lösungen von mittlerer Concentration (5—14 Grm. per 100 Ccm.) zu $[\alpha]_D = 53{,}1^0$

[1]) Durch briefliche Mittheilung des Hrn. Dr. Allihn wurde ich zuerst auf diesen Punkt aufmerksam gemacht, und habe ihn öfter bestätigt gefunden.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1531.

ermittelt, während bei stärkerer Concentration der Lösungen eine Zunahme des spec. Drehungsvermögens constatirt wurde.

Soxhlet fand, a. a. O. S. 253, den von Tollens für Traubenzuckerlösungen von 18,621 Gewichtsprocenten ermittelten Werth zu hoch (um 0,58°), und auch Brown und Heron geben an[1]), dass die von ihnen für 5—10proc. Lösungen ermittelte spec. Drehung geringer sei:

$[\alpha]_j = 58{,}65°$ Brown und Heron,
$[\alpha]_j = 59{,}1°$ Tollens.

Für meine Zwecke kam es wieder hauptsächlich darauf an, den für 10—11proc. Zuckerlösungen wirklich richtigen Polarisationswerth zu ermitteln, und habe ich infolge dessen meine Aufmerksamkeit allein auf diesen Punkt gerichtet.

Untersuchungsmethode.

Die angeführten Versuche über das optische Verhalten der Dextrose sind mit einem von Schmidt und Haensch in Berlin bezogenen Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate ausgeführt.[2])

Um aus diesen Beobachtungen die wirklichen Polarisationsgrade ableiten zu können, habe ich meinen Apparat mit einem von Herrmann und Pfister in Bern stammenden Wild'schen Polaristrobometer verglichen und gefunden, dass 100 Thle. der Scala meines Apparates 34,46 Bogengraden $[\alpha]_D$ gleichkommen.

Zuerst hatte ich beabsichtigt, alle Angaben auf den Strahl D des gelben Natriumlichtes zu beziehen und das spec. Rotationsvermögen immer als $[\alpha]_D$ anzugeben, dadurch wäre mir aber ein Vergleich meiner Arbeiten mit den schönen Untersuchungen von Brown und Heron a. a. O. sehr er-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 203.

[2]) In meinen späteren Untersuchungen habe ich statt des Soleil-Ventzke-Scheibler'schen einen Jelett-Cornu'schen Halbschatten-Apparat verwendet. Durch vergleichende Bestimmungen habe ich mich überzeugt, dass beide Apparate fast genau übereinstimmten, so dass besondere Reductionen nicht eingeführt zu werden brauchen, doch habe ich später stets dem Apparat von Jelett-Cornu wegen der grösseren Empfindlichkeit den Vorzug gegeben.

schwert, da diese Forscher alle ihre Angaben auf den mittleren gelben Strahl j bezogen haben.

Der Werth von $[\alpha]_D$ lässt sich auch jederzeit wieder zurückberechnen, wenn man nur eine und dieselbe Constante hierfür verwendet. Die Umrechnung der Drehung von einem Strahl in den anderen bietet aber insofern eine grosse Schwierigkeit, als die verschiedenen Beobachter dafür ganz verschiedene Werthe angeben[1]), ich habe deshalb auch hier das von Brown und Heron a. a. O. S. 179 Anm., angegebene Verhältniss:

$$[\alpha]_j : [\alpha]_D = 24 : 21{,}54$$
$$\text{oder } [\alpha]_D : [\alpha]_j = 1 : 1{,}1142$$

angenommen, und finde hiernach die 100 Scalentheile meines Soleil-Ventzke-Scheibler entsprechenden Bogengrade für $j = 38{,}4^0$. Der Werth für $[\alpha]_j$ ist dann bei allen Bestimmungen nach der Formel:

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$$

ermittelt worden, worin $[\alpha]_j$ die spec. Drehung, α der am Soleil-Ventzke-Scheibler beobachtete Grad, l die Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern, p das Gewicht der in 100 Ccm. der Lösung enthaltenen Trockensubstanz bedeutet.

Im Folgenden sind die Resultate, welche mit Traubenzucker, der entweder aus Rübenzucker oder durch Verzuckerung von Stärke gewonnen war, erhalten sind, zusammengestellt:

Versuch No. II. Dextrose aus Rübenzucker. 4,943 Grm. wasserfreie Substanz zu 50 Ccm. gelöst, im 200 Mm.-Rohr beobachtet, zeigten 30,2° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}65^0.$$

Versuch No. III. Dextrose aus Rübenzucker. 5,2545 Grm wasserfreie Substanz zu 49,894 Ccm. gelöst, im 200 Mm.-Rohr beobachtet, zeigten 32,2° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}71^0.$$

Versuch No. IV. Dextrose aus Rübenzucker. 5,065 Grm. wasser-

---

[1]) Siehe Landolt, das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen. Braunschweig 1879, S. 43.

freie Substanz zu 49,894 Ccm. gelöst, im 200 Mm.-Rohr beobachtet, zeigten 31° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}63^0.$$

Versuch No. V. Dextrose aus Stärke. 9,8178 Grm. wasserfreie Substanz zu 100 Ccm. gelöst = 30,3° S.-V.-S, im 200 Mm.-Rohr:

$$[\alpha]_j = 59{,}25^0.$$

Versuch No. VI. Dextrose aus Stärke. 9,949 Grm. zu 100 Ccm. gelöst im 200 Mm.-Rohr = 30,4° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}66^0.$$

Versuch No. IX. Dextrose aus Rübenzucker. 6,469 Grm. wasserfreie Substanz zu 100 Ccm. gelöst, gefundene Drehung im 200 Mm.-Rohr = 19,8° S.-V.-S.:

$$[\alpha]_j = 58{,}77^0.$$

Lässt man Versuch No. V, welcher mit noch nicht ganz gereinigtem Stärkezucker angestellt wurde, unberücksichtigt, so ergiebt das Mittel aus den übrigen fünf Versuchen die spec. Drehung der wässrigen Dextroselösungen bei Concentrationen von annähernd 10 Grm. und Temperatur 17,5° zu $[\alpha]_j = 58{,}68^0$, und somit einen Werth, welcher mit dem von Brown und Heron a. a. O. angegebenen ($[\alpha]_j = 58{,}65$) übereinstimmt.

Berechnet man aus dem von Brown und Heron und von mir für den mittleren gelben Strahl j gefundenen Drehungsvermögen der Dextroselösungen den Werth für $[\alpha]_D$ und zwar nach dem oben erwähnten Verhältniss:

$$[\alpha]_j : [\alpha]_D = 1{,}1142 : 1,$$

so ergiebt sich das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wässerigen Traubenzuckerlösungen von angegebener Concentration und bei 17,5° zu $[\alpha]_D = 52{,}7^0$.

Diese Untersuchung über die Eigenschaften des Traubenzuckers wird eine weitere sichere Grundlage zur Lösung der Frage nach dem Vorgange der Verzuckerung der Stärke bieten und sind nun folgende analytischen Elemente sicher festgestellt:

1) Die Dextrose löst sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol.

2) Wässrige Jodlösung bringt in den Lösungen des Zuckers keine merkliche Veränderung hervor.

3) Das spec. Gew. einer Lösung, welche 10 Grm. wasserfreier Dextrose in 100 Ccm. enthält, ist = 1,0381.

4) Die reducirende Kraft der Dextrose ermittelt man zweckmässig mit Hülfe des Allihn'schen Verfahrens.

5) Das spec. Rotationsvermögen der Dextrose für den polarisirten Strahl ist:

$$\alpha j = 58{,}68^{0}$$

oder 1 Grm. Dextrose bewirkt im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-S. Apparates eine Ablenkung von 3,06 S.-V.-S. oder J.-C.

Die Maltose.

Die Maltose wurde schon im Jahre 1819 von Saussure isolirt, später, 1847, von Dubrunfaut untersucht und benannt, gerieth dann gänzlich in Vergessenheit und wurde erst in den Jahren 1872—76 von O'Sullivan wieder an's Licht gezogen.

Es hiesse Eulen nach Athen tragen, hätte ich, nach den werthvollen Untersuchungen von O'Sullivan, Brown und Heron, und namentlich auch in neuester Zeit von Soxhlet und Meissl diesem Körper noch ein näheres Studium widmen wollen. Durch die angegebenen Arbeiten, namentlich aber durch die beiden letzterwähnten Autoren, sind alle diejenigen analytischen Daten präcisirt, welche ich für meine Versuche bedurfte. Dennoch war es nöthig, um diese wichtigen Daten im Rahmen meiner Arbeit benutzen zu können, dieselben in eine andere, meinen Versuchen sich anpassende Form zu bringen, und habe ich hier anschliessend durch einige wenige eigene Versuche die Exactheit derselben prüfen können. Das Material zu diesen Versuchen verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Soxhlet, welcher mir in liebenswürdiger Bereitwilligkeit eine Partie reiner Maltose überlassen hat.

Allgemeines.

Die Maltose ist in kaltem, wie heissem Wasser sehr leicht löslich, verhält sich wie eine wahre Zuckerart und hat im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Bei 100° im Vacuum getrocknet, geht sie in wasserfreie Maltose über und hat dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die wässrigen Lösungen der Maltose geben mit Jodlösung keine Färbung; durch starken Alkohol entsteht darin keine Fällung.

Specifisches Gewicht.

Ueber das spec. Gewicht wässriger Maltoselösungen findet man in der früheren Literatur wenige Angaben. Brown und Heron[1]) gaben einen einzigen Versuch, aus welchem sich das spec. Gewicht einer 10 Grm. wasserfreier Maltose in 100 Ccm. enthaltenden Lösung zu 1,039314 bei 15,5° ergiebt.

Um mir Gewissheit über diese Frage zu verschaffen, habe ich die unzweifelhaft exacten Zahlen, welche Meissl[2]) in seiner Arbeit mittheilt, für meine Umrechnungen zu Grunde gelegt und daraus folgende Daten erhalten:

Versuch No. 1.

5,0437 Grm. wasserfr. Maltose zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst = 1,019605 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. bei 17,5° = 1,03887 „ „

Versuch No. 2.

10,0793 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,03928 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03898 „ „

Versuch No. 3.

20,10 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,07777 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03869 „ „

Versuch No. 4.

20,125 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,07779 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03865 „ „

Versuch No. 5.

21,3115 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,08281 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03885 „ „

Versuch No. 7.

38,892 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,14873 spec. Gew
Demnach 10 Grm. = 1,03825 „ „

Versuch No. 8.

40,053 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,15361 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,03835 „ „

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 201.
[2]) Dies. Journ. [2] **25**, 119.

Versuch No. 9.

40,371 Grm. wassfr. Malt. zu 100 Ccm. bei 17,5° = 1,1550 spec. Gew.
Demnach 10 Grm. = 1,0384 „ „

Aus diesen zehn Versuchen und der Angabe von Brown und Heron leitet sich die folgende Tabelle ab:

Tabelle

zur Ermittlung der Gramme wasserfr. Maltose in 100 Ccm. wässriger Lösung bei 17,5° (Wasser von 17,5° = 1).

Gramme Maltose.	Spec. Gew.	Gramme Maltose.	Spec. Gew.
1	1,00393	9	1,03515
2	1,00785	10	1,03900
3	1,01177	15	1,05827
4	1,01568	20	1,0774
5	1,01953	25	1,0965
6	1,02340	30	1,1155
7	1,02733	35	1,1344
8	1,03122	40	1,1532

Berechnet man aus den Versuchen die den einzelnen Concentrationen entsprechenden Factoren, so erhält man folgende:

für 1 Grm. in 100 Ccm. = 39,3
„ 5 „ „ 100 „ = 39,15
„ 10 „ „ 100 „ = 38,98
„ 20 „ „ 100 „ = 38,73
„ 40 „ „ 100 „ = 38,36

und es wird hieraus ersichtlich, dass das spec. Gewicht der Maltoselösung nicht genau im Verhältniss der Concentration steigt, sondern dass mit höherer Concentration eine allmähliche Abnahme der Dichtigkeit verbunden ist, gerade so wie durch dieselben Versuche Meissl's sich auch mit höherer Concentration eine Verringerung des spec. Drehungsvermögens ergab, so dass beide Erscheinungen wahrscheinlich in sehr engem Zusammenhang stehen werden.

Optisches Verhalten.

Die von Meissl hierüber a. a. O. gemachten Angaben sind so präcis, dass eine einfache Umrechnung derselben

genügte, um mir die für meine Zwecke nöthigen Werthe zu verschaffen.

Nach S. 129, III berechnet sich die Ablenkung, welche im Jellet-Cornu durch 1 Grm. wasserfreier Maltose in 100 Ccm. bei Anwendung eines 200 Mm. langen Rohres hervorgerufen wird zu 8°.

1 Grm. wasserfr. Maltose = 8° J.-C. im 200 Mm.-Rohr.

Verhalten gegen alkalische Kupferlösung.

Soxhlet giebt in seiner schon oft erwähnten Abhandlung[1]) das Reductionsverhältniss 1proc. Maltoselösungen zu 100 wasserfr. Maltose = 113 Kupfer bei 4 Minuten langem Sieden und Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung, und habe ich dieses Verhältniss für meine Untersuchungen beibehalten.

Um die aus den Versuchen von Meissl und Soxhlet soeben abgeleiteten Zahlen auf ihren Werth zu prüfen, habe ich mit dem von Herrn Prof. Soxhlet erhaltenen Material einige wenige Versuche angestellt, bei denen mir Herr P. Larios in sehr gefälliger Weise behülflich war.

Versuch No. 1.

11,7195 Grm. wasserhalt. Maltose = 11,102 Grm. Trockensubstanz wurden in 100 Ccm. gelöst.

a. Spec. Gew. = 1,04345 bei 17,5° (Mittel aus zwei Bestimmgn.). Demnach der Factor für 10 Grm. = 39,1.

b. Optisches Verhalten:

Beobachtung gleich nach Auflösung = 85,9° im 200 Mm.-Rohr v. J.-C.
„ nach 2 Stunden = 87,8° „ „ „ „
„ am anderen Tage = 88,7° „ „ „ „

Daraus berechnet sich die Ablenkung für 1 Grm. Maltose in 100 Ccm. zu 7,989° J.-C.

c. Reductionsvermögen:

25 Ccm. der ursprünglichen Lösung zu 250 Ccm. verdünnt = 1,1102 Grm. Trockensubst. in 100 Ccm.

Von dieser Lösung je 25 Ccm. nach Allihn's Verfahren behandelt. Direct nach dem Aufkochen das Kupferoxydul gesammelt.

Gef. Rohr I. 316 Mgrm. Cu.
„ II. 317 „ „

[1]) Dies. Journ. [2] 21, 286.

Nach 4 Minuten langem Kochen gef. Rohr III. 322 Mgrm. Cu.
„ IV. 324 „ „

Daraus berechnet sich das Reductionsvermögen bei einmaligem Aufkochen zu:

100 wasserfr. Maltose = 114 Cu,

und bei 4 Minuten langem Kochen:

100 wasserfr. Maltose = 116 Cu.

Demnach bei Anwendung des Allihn'schen Verfahrens sehr annähernd gleich den von Soxhlet gefundenen Verhältnissen.

Versuch No. 2.

a. Spec. Gewicht:

7,854 Grm. Maltose, entsprechend 7,437 Grm. wasserfr. Substanz, in 100 Ccm. gelöst:

gef. spec. Gew. bei 17,5° = 1,02886.

Daraus ergiebt sich der Factor für 10 Grm. zu 38,82.

b. Optisches Verhalten:

Die Lösung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 30°
„ „ „ 200 „ „ „ = 59,8°

Im Mittel 59,9° für 200 Mm. Rohrlänge oder 1 Grm. wasserfr. Maltose = 8,06° J.-C. für 200 Mm. Rohrlänge.

Das Reductionsvermögen dieser Lösung wurde nicht geprüft, weil dieselbe nicht direct weiter untersucht werden konnte, und nach einigen Tagen, als die Zeit zur Ausführung vorhanden war, sich Zersetzungserscheinungen in der Flüssigkeit bemerkbar machten.

Jedenfalls ist durch diese wenigen Versuche nachgewiesen, dass man die aus den Arbeiten Meissl's und Soxhlet's abgeleiteten Werthe ruhig benutzen kann, und wären demnach die analytischen Elemente der Maltose, welche eventuell bei der Betrachtung über die Verzuckerung der Stärke in Rücksicht kommen könnten, folgende:

1) Löslichkeit in Wasser und starkem Alkohol;
2) Unempfindlichkeit gegen Jod;
3) 10 Grm. wasserfr. Maltose in 100 Ccm. bei 17,5° = 1,0390 spec. Gew.;
4) 1 Grm. wasserfr. Maltose in 100 Ccm. bewirkt eine Ablenkung von 8° im 200 Mm.-Rohr des Jelett-Cornu (oder S.-V.-S.);
5) 1 Grm. wasserfr. Maltose entspricht 1,13 Grm. Cu.

4. Lösliche Stärke.

Im Jahre 1840 fand Jaquelin[1]), dass durch Erhitzen von Stärkekleister auf 150° eine Substanz gebildet wird, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in Wasser von 70° leicht löslich ist. Denselben Körper beschreibt Schulze[2]) i. J. 1848. Maschke[3]) und Béchamp[4]), namentlich Letzterer, finden verschiedene Methoden zur Darstellung der „löslichen Stärke" und gewinnen sie mit Hülfe von concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure, Eisessig, Chlorzink und Kalilauge. Später, i. J. 1856, bespricht Béchamp die Eigenschaften der löslichen Stärke eingehender; er giebt an, dass sie ein besonderes Zwischenprodukt sei, welches in die Mitte zwischen Stärke und Dextrin gestellt werden müsse. In kaltem Wasser sei sie schwer, in heissem leicht löslich. Drehung der Polarisationsebene $\alpha = 211°$ etc.

Musculus beschäftigt sich i. J. 1874 mit dieser Substanz. Er stellt sie dar durch Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure und längeres Stehen der syrupdicken Lösung und erhielt sie in 0,01—0,02 Mm. grossen Körnern. Er findet sie selbst nach dem Trocknen bei 100° noch löslich in Wasser, die Drehung der Polarisationsebene sei etwa viermal so stark als die der Glucose. Später, i. J. 1879, präcisirt Musculus die Eigenschaften etwas näher:

Lösliche Stärke ist unlöslich in Wasser von 50°—60°. Die Lösung färbt sich durch Jod roth, die feste Substanz blau.

Rotation α $= +218°$
Reductionsvermögen $= +$ 6 (Traubenzucker = 100).

Zuletzt, i. J. 1880, hat auch Zulkowsky[5]) den Körper dargestellt. Derselbe erhielt lösliche Stärke durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin bei 170°—190° und fand Folgendes:

1) In Wasser ist die „lösliche Stärke" löslich.

---

[1]) Ann. chim. phys. **73**, 167.
[2]) Dies. Journ. **44**, 178.
[3]) Das. **61**, 1.
[4]) Compt. rend. **39**, 653.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **1880**, S. 1395.

2) Die Lösung giebt nach dem Eindampfen einen harten, glasartigen Rückstand.
3) Beim Trocknen wird der Körper unlöslich.
4) Jod färbt die Lösung prachtvoll blau.
5) Kalk und Barytwasser geben Fällungen.
6) Das Rotationsvermögen ist $\alpha j = 206{,}8°$.

Nach dieser kurzen Uebersicht über die mir bekannt gewordenen Arbeiten will ich in Nachfolgendem die Versuche mittheilen, welche ich selbst angestellt habe, und welche mich dahin führen, einige der vorerwähnten Angaben etwas zu rectificiren.

Gewinnung der löslichen Stärke.

100 Grm. Kartoffelstärke wurden mit 5 Grm. Schwefelsäure und 1 Liter Wasser angerührt und die Flüssigkeit hierauf $2^1/_2$ Stunden lang im Salzbade siedend erhalten.

Nach dem Erkalten ergab eine herausgenommene Probe mit Jod rothviolette Färbung. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, filtrirt und etwas eingeengt, dann mit Alkohol gefällt, die Fällung in Wasser gelöst, nochmals gefällt und hierauf nach nochmaliger Lösung in Wasser bis zur Syrupsconsistenz verdampft.

Nach dem Erkalten hatte sich anderen Tages ein weisses Pulver abgesetzt, welches sich unter dem Mikroskop als aus feinen, weissen Körnchen bestehend erwies, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem von Nägeli in seiner Broschüre (Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe) unter Fig. 2 abgebildeten Amylodextrin besass.

Durch zweimaliges Waschen mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Aether erhielt ich ein völlig reines Produkt, welches bei einer Temperatur von zuletzt 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.[1])

Die überstehende Lösung enthielt hauptsächlich Dextrin und wurde in Folge dessen später auf dieses verarbeitet (s. weiter unten).

---

[1]) Höhere Temperaturgrade durften wegen eintretender Zersetzung nicht angewendet werden.

Eigenschaften der löslichen Stärke.

Sie bildet ein weisses zartes, sehr voluminöses Pulver. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser löst sie sich mit Leichtigkeit zu einer klaren, durchsichtigen, vollständig leichtflüssigen (nicht kleistrigen) Lösung. Nach dem Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine spröde durchsichtige Masse; wird die Flüssigkeit erst concentrirt und dann zum Erkalten gestellt, so scheidet sich sehr bald ein grosser Theil der löslichen Stärke als weisses Pulver ab.

Alkohol erzeugt selbst in verdünnten Lösungen eine bleibende Trübung, am anderen Tage ist fast Alles pulverförmig niedergeschlagen. Bei unvorsichtigem Zusatz von Alkohol erhält man eine schleimige, fadenziehende Masse.

Interessant ist das Verhalten gegen Jodlösung. Während nämlich die durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol ursprünglich bei der Darstellung erhaltene Substanz, wie oben angegeben, in wässriger Lösung mit Jod eine rothviolette Färbung erzeugte, giebt die Lösung des reinen Körpers auf Zusatz der Jodlösung eine wunderbar schöne, tiefblaue klare Flüssigkeit, die davon abfiltrirte Dextrinlösung eine beinahe braunrothe Färbung.

Demnach giebt also reine „lösliche Stärke“, in reinem Wasser gelöst, eine reine tiefblaue Färbung, während diese Färbung durch die Gegenwart von Dextrin geändert wird.

Von weiteren Eigenschaften hebe ich noch hervor, dass die Lösungen der Substanz mit Tanninlösung keine Fällung gaben, dagegen entstand mit Bleiessig ein ungemein starker voluminöser Niederschlag.

Specifisches Gewicht.

Versuch 1. 2,215 Grm. absolut trockner lösl. Stärke wurden in Wasser gelöst und die Lösung bei 17,5° auf 100 Ccm. gebracht. Gefunden: 1,00887. Hieraus berechnet sich für 1proc. Lösungen ein spec. Gewicht von 1,0040 bei 17,5°, somit der Factor: 40.

Versuch 2. 3,995 Grm. absolut trockner Substanz wurden in 100 Ccm. gelöst. Temperatur 17,5°. Spec. Gew. gefunden: 1,01606. Daraus berechnet sich für 1proc. Lösungen ein spec. Gew. von 1,00402 bei 17,5°, somit der Factor: 40,2.

Reductionsvermögen.

Entgegen der Angabe von Musculus muss ich der löslichen Stärke ein directes Reductionsvermögen absprechen. Einprocentige Lösungen des Körpers in genau derselben Weise mit Fehling'scher Lösung gekocht, wie es bei der Allihn'schen Methode der Zuckerbestimmung geschieht, erzeugten nicht die mindeste Ausscheidung von Kupferoxydul.

Rotationsvermögen.

Die Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls, wie sie von der löslichen Stärke erzeugt wird, ist ungemein gross, meine Versuche ergaben folgende Werthe:

Versuch 1. 2,215 Grm. absolut trockner Substanz in 100 Ccm. bei 17,5° gelöst. Beobachtet im Jelett-Cornu'schen Halbschattenapparat:

a) 100 Mm.-Rohr = 12,2°
b) 200 „ = 24,4°
} Mittel aus je sechs Ablesungen.

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \cdot p}:$$

α = Beobachtete Ablenkung.
l = Rohrlänge.
p = Gewicht in Grammen u. Substanz in 100 Ccm. gelöst.

$\alpha j = + 211{,}50°$.
$\alpha D = + 189{,}98°$, wenn $\alpha j = 1 : 1{,}1142$.

Oder: Da 2,215 Grm. löslicher Stärke, in 100 Ccm. gelöst, bei 200 Mm. langer Röhre eine Ablenkung von + 24,4° erzeugen, so bringt 1 Grm. derselben Substanz unter denselben Verhältnissen eine Ablenkung von 11,01° hervor, somit:

1 Grm. lösl. Stärke = 11,01° Jellet-Cornu.

Versuch 2. 3,995 Grm. Substanz in 100 Ccm. bei 17,5° gelöst, ergaben:

a) im 100 Mm.-Rohr von Jellet-Cornu beobachtet = 22,05°.
b) „ 200 „ = 44,1°.

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$$

$\alpha j = 211{,}97°$,

und wenn $\alpha j : \alpha D = 1{,}1142 : 1$:

$\alpha D = 190{,}24°$.

Oder: Da 3,995 Grm. lösl. Stärke, in 100 Ccm. gelöst, eine Ablenkung von 44,1° im 200 Mm.-Rohr bewirken, so muss 1 Grm. unter denselben Bedingungen eine Ablenkung von 11,01° erzeugen, somit:

1 Grm. lösl. Stärke = 11,01° Jellet-Cornu.

Die zur Orientirung bei dem Vorgange der Verzuckerung der Stärke nothwendigen analytischen Elemente der löslichen Stärke sind somit folgende:

1) Die lösliche Stärke wird in ihren wässrigen Lösungen durch Jod rein tiefblau gefärbt.
2) Die lösliche Stärke wirkt auf Fehling'sche Flüssigkeit unter den gewöhnlich bei der Allihn'schen Methode eingehaltenen Bedingungen nicht ein.
3) Die lösliche Stärke hat in Lösungen geringerer Concentration ein spec. Gew. von 1,00401 für 1 Grm. Trockensubstanz, somit den Factor 40,1.
4) Die lösliche Stärke bewirkt eine Ablenkung von + 11,01° im 200 Mm.-Rohr von Jellet-Cornu[1]) für 1 Grm. Trockensubstanz.

5. Dextrin.

Das Dextrin ist dasjenige Zwischenprodukt in dem Bildungsprocess des Traubenzuckers aus Stärke, welches sich der „löslichen Stärke" unmittelbar anschliesst und sowohl in der Zusammensetzung als in vielen Eigenschaften mit dem letztgenannten Körper übereinstimmt.

Die Literatur über diesen Stoff ist eine so ausgedehnte und die Ansichten über denselben sind so divergirend, dass es mindestens als eine sehr undankbare Aufgabe zu betrachten ist, darauf näher einzugehen; ich muss mich damit begnügen, einen kurzgefassten Ueberblick über die einschlagenden Arbeiten zu geben und nur die Hauptpunkte zu beleuchten.

---

[1]) Es ist wünschenswerth, dass das optische Verhalten der „lösl. Stärke" nochmals geprüft wird. Meine Lösungen zeigten, vollständig erkaltet, stets einen geringen Niederschlag, so dass sie filtrirt werden mussten, und glaube ich annehmen zu müssen, dass „lösl. Stärke" und Dextrin gleiche spec. Drehung besitzen.

Schon bei den ersten Untersuchungen über die Produkte der Umwandlung von Stärke durch verdünnte Säuren machte man die Erfahrung, dass neben dem Zucker eine gummiartige Substanz gebildet werde. Biot und Persoz, welche im Jahre 1844 die optischen Eigenschaften dieser Verbindung prüften, fanden, dass dieselbe im Gegensatz zu dem natürlichen Gummi in wässriger Lösung eine Ablenkung des polarisirten Strahles nach rechts hervorruft und gaben ihr in Folge davon den Namen Dextrin. Schon einige Jahre früher hatte Payen die Elementaranalyse ausgeführt und die Formel $C_{12} H_{20} O_{10}$ ($C_6 H_{10} O_5$) für den Körper festgestellt.

Die Frage nach den weiteren Eigenschaften des Dextrins würde längst ihre Erledigung gefunden haben, wenn es nicht äusserst schwierig und umständlich wäre, diesen Körper von dem ihm stets anhängenden Zucker zu befreien, hierdurch aber ist es gekommen, dass man noch heute über diese Substanz der verschiedensten Ansicht ist, ja dass man eine ganze Reihe von differenten Dextrinen aufgestellt hat, deren Verschiedenheit lediglich auf das etwas abweichende Verhalten gegen Jodlösung und auf den grösseren oder geringeren Rückhalt an Traubenzucker zurückzuführen ist.

In der neuesten Zeit sind es unter vielen Anderen Nägeli, Brücke, Musculus und Gruber, O'Sulivan, Herzfeld, und Brown-Heron, welche diese Ansicht vertreten.

Musculus und Gruber nahmen z. B. folgende Körper als Umwandlungsprodukte der Stärke an.

1. Lösliche Stärke.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 218^0$.
   Reductionsvermögen = + 6. (Traubenz. 100)
2. Erythrodextrin mit Jod roth.
3. Achroodextrin α Jod nicht gefärbt.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 210^0$.
   Reductionsvermögen = 12.
4. Achroodextrin β.
   Rotationsvermögen $\alpha = + 190^0$.
   Reductionsvermögen = 12.

5. Achroodextrin γ.
   Rotationsvermögen $\alpha = +150^0$.
   Reductionsvermögen = 28.
6. Maltose.
   Rotationsvermögen $\alpha = +150^0$.
   Reductionsvermögen = 66.
7. Glycose.
   Rotationsvermögen $\alpha = +56^0$.
   Reductionsvermögen = 100.

Brown und Heron,[1]) welche bei ihrer ausgedehnten Untersuchung über die Verwandlungen der Stärke durch Malzdiastase sich gleichfalls sehr eingehend mit dem Dextrin beschäftigt haben, geben sogar a. a. O. S. 242 eine Hypothese, nach welcher nicht weniger als neun verschiedene Dextrine mit verschiedenen Rotations- und Reductionsvermögen möglich sind, sagen aber dann S. 243 wörtlich:

„Durch die ganze Reihe der mit Malzextract unter den verschiedenartigsten Umständen bewerkstelligten Stärkeverwandlungen sind die erzielten Ergebnisse stets mit der Hypothese vereinbar gewesen, dass die Wasserentziehung und Spaltung des löslichen Stärkemoleculs von der Erzeugung

1. eines krystallisirbaren Körpers, der Maltose, mit spec. Drehungsvermögen $(\alpha)\,j = 150^0$ und einem Kupferreductionsvermögen = 61 und

2. einer Reihe nicht krystallisirbarer Körper, Dextrine genannt, welche sämmtlich ein und dasselbe spec. Drehungsvermögen $(\alpha)j = 216^0$, aber kein Reductionsvermögen haben."

Nach Allem, was ich aus der Arbeit Brown und Heron's habe entnehmen können, sind sie bei ihren Berechnungen ausschliesslich dieser Hypothese gefolgt, und hoffe ich durch meine Versuche zu beweisen, dass bei der Verzuckerung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure ein ganz ähnlicher Vorgang statt findet und dass man vorläufig am besten berathen ist, wenn man bei einem Dextrin bleibt und die übrigen so lange vollständig unberücksichtigt lässt,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 165 u. f.

bis sie sich als wirkliche chemische Individuen diesem einen an die Seite stellen dürfen.

Nach meiner Ueberzeugung ist es zunächst die Jodreaction, welche durch ihre verschiedenartige Wirkung so leicht zu der Annahme neuer Körper verleitet, noch viel mehr aber möchte ich, wie schon oben gesagt, der schwierigen Trennung des Zuckers, sei es nun Maltose oder Dextrose, die Hauptschuld an der Verwirrung dieser sonst einfachen Vorgänge zur Last legen.

Die Reindarstellung des Dextrins gelingt verhältnissmässig leicht, wenn man dafür sorgt, dass die Schwefelsäure möglichst verdünnt ist, und die Einwirkung derselben frühzeitig unterbrochen wird. So erhielt ich ein sehr reines Dextrin, welches mit Jod nur noch eine rothe Färbung gab, nachdem ich die wässrige Lösung B, welche bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Darstellung der „löslichen Stärke“ übrig geblieben war, der weiteren Behandlung unterzog.

Diese Lösung B gab mit Jodlösung eine tief braunrothe Färbung; nach längerer Ruhe setzte sich aus derselben noch ein weisser pulveriger Niederschlag ab, welcher leicht als „lösliche Stärke“ erkannt wurde; derselbe gab in wässriger Lösung mit Jod eine rothviolette Färbung, die davon abgegossene Flüssigkeit, welche das Dextrin enthielt, erzeugte mit Jod eine rein braune Färbung.

Diese Lösung zeigte schon jetzt keine Spur einer Einwirkung auf Fehling'sche Flüssigkeit; um aber eine möglichst vollständige Reinigung zu erzielen, wurde das Dextrin noch zweimal mit Alkohol aus seinen wässrigen Lösungen niedergeschlagen, und zwar wurde bei der ersten Fällung eine Fraction insofern vorgenommen, als, zur möglichst vollständigen Entfernung der löslichen Stärke, die beim ersten Zusatz des Alkohols fallenden Partikel für sich entfernt und dann erst der Rest auf reines Dextrin verarbeitet wurde.

Leider war die Menge der Substanz nicht sehr hoch bemessen, dennoch hatte ich ausreichendes Material, um die folgenden Eigenschaften festzustellen.

Das Dextrin, wie es nach dem Eindampfen der wässrigen

Lösung auf dem Wasserbade zurück bleibt, bildet eine zähe Masse, welche nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum hart, glasartig und brüchig wird, so dass es leicht ist, den Körper zu einem zarten Pulver zu zerreiben[1]).

Reductionsvermögen.

Lässt man eine einprocentige wässrige Lösung von Dextrin in eine kochende Fehling'sche Lösung fliessen, indem man die von Allihn bei der Zuckerbestimmung gegebenen Bedingungen einhält, so erfolgt nicht die geringste Spur einer Ausscheidung, sondern die Flüssigkeit bleibt auch bei etwas längerem Kochen (circa 3—4 Minuten) vollständig klar.

Dextrin wirkt also auf Fehling'sche Flüssigkeit unter den gewöhnlich bei der Zuckerbestimmung vorgeschriebenen Bedingungen nicht ein!

Reaction gegen Jodlösung.

Mit wässriger Jodlösung erhielt ich in der Lösung des Dextrins im ersten Augenblick eine bräunlichrothe Färbung, welche jedoch sofort verschwand und erst nach wiederholtem Zusatz des Reagenz beständig blieb.

Dieselbe stand in gar keinem Verhältniss zu der Menge des angewendeten Dextrins, so dass ich keinen Anstand nehme, schon hier zu erklären, dass diese Färbung lediglich auf einen geringen Rest von „löslicher Stärke" zu schieben ist, welcher in dem Dextrin auf leicht erklärliche Art zurückgehalten wurde.

Man wird mir vielleicht entgegen halten, die Färbung mit Jod sei ja in diesem Falle bräunlichroth und nicht violett oder blau, wie ich es für die lösliche Stärke angegeben habe; wer sich aber je mit Untersuchungen über die Stärke und ihre Verwandlungsproducte beschäftigt hat, wird wissen, dass die Jodreaction in jeder Hinsicht unzuverlässig und wechselnd

---

[1]) Dextrin ist im Gegensatz zu der „löslichen Stärke", welche sich nur in heissem Wasser löst, sowohl in kaltem, als in heissem Wasser leicht löslich.

ist. Dieselbe hängt ungemein ab von der Dichte der Lösungen, der Art der Vorbereitung der Substanz und vielen anderen Nebenumständen. Ein schlagendes Beispiel hierfür ist folgendes: Herr Schulze erhielt seiner Zeit im chem.-techn. Laboratorium zu Braunschweig ein Dextrin mit Hülfe von Essigsäure aus Stärke[1]).

Dieses Dextrin hatte im Allgemeinen die Eigenschaften des eben beschriebenen, wenigstens erzeugte es in Fehling'scher Lösung nicht die geringste Aenderung und war auch sonst demselben sehr ähnlich; mit Jodlösung jedoch lieferte es in der wässrigen Lösung eine tief braunrothe Färbung.

Als dieses selbe Dextrin eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet war und einige Wochen gestanden hatte, war sein Verhalten gegen Jodlösung vollständig verändert, denn nunmehr ergab die wässrige Lösung eine tiefblaue bis violette Färbung.

Ich selbst habe im Laufe meiner fünfjährigen Untersuchungen über die Verwandlungen der Stärke sehr häufig Gelegenheit gehabt, die Wandelbarkeit in den Farbenerscheinungen der Jodreaction kennen zu lernen und werde noch einmal auf diesen Gegenstand zurück kommen.

Specifisches Gewicht.

Das spec. Gewicht der wässrigen Dextrinlösung konnte nur einmal bestimmt werden, weshalb der Werth jedenfalls durch spätere Versuche controlirt werden sollte.

3,714 Grm. Dextrin zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst. Spec. Gew. = 1,01411.

Hieraus ergiebt sich für 1proc. Lösungen ein spec. Gew. von 1,0038, somit der Factor: 38.[2])

Rotationsvermögen.

Das Rotationsvermögen des Dextrins fand ich dem von Brown und Heron a. a. O. S. 244 angegebenen Werthe

---

[1]) Die Arbeit ist wegen des erfolgten Eintritts des betr. Herrn in die Praxis leider bis heute nicht veröffentlicht.

[2]) Aus den später folgenden Verzuckerungsversuchen habe ich das spec. Gew. des Dextrins zu 1,0040 für 1 Grm. in 100 Ccm. und zwar übereinstimmend aus fünf verschiedenen Analysen abgeleitet.

$\alpha j = 216^0$ analog. Leider konnte ich auch hier nur wenige Bestimmungen ausführen, da es mir nicht möglich war, diese Versuche, welche von so hohem Interesse für die Frage der Verwandlung der Stärke sind, weiter durchzuführen, da sie erst kurz vor meinem Abgang in die Praxis begonnen wurden. Ich hoffe, dass sich vielleicht ein Chemiker findet, welcher das gewiss nicht ganz undankbare Studium des Dextrins und der „löslichen Stärke" zu Ende führt.

Versuch 1. Neutrale Lösung. 3,714 Grm. Dextrin zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr = 20,8°
„ „ 200 „ = 41,6°.

Daraus berechnet sich:

$$\alpha j = \frac{20{,}8 \,.\, 0{,}384 \,.\, 100}{100 \,.\, 3{,}714}$$

$(\alpha) j = 215{,}06^0$.

1 Grm. Dextrin, in 100 Ccm. gelöst, erzeugt eine Ablenkung von 11,2° J.-C.

Versuch 2. Saure Lösung. Da es von Interesse war, zu wissen, ob verdünnte Säure irgend welchen Einfluss auf das optische Verhalten des Dextrins ausüben würde, so stellte ich mit dem Rest des mir zu Gebote stehenden Materials noch folgenden Versuch an:

1,064 Grm. Dextrin wurden in 0,4proc. Schwefelsäure zu 100 Ccm. bei 17,5° gelöst.

a. Beobachtung gleich nach Auflösung:

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr = + 6° J.-C.
„ „ 200 „ = + 12° „

Daraus berechnet:

$\alpha j = 216{,}5^0$,

oder: 1 Grm. Dextrin in 100 Ccm. gelöst = 11,3° im 200 Mm.-Rohr von J.-C.

b. Beobachtung am folgenden Tage:

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr = 6,1°.
„ „ 200 „ = 12,2°.

Daraus berechnet:

$\alpha j = 220{,}2^0$.

oder: 1 Grm. Dextrin = 11,46° J.-C. im 200 Mm.-Rohr in 100 Ccm. gelöst.

Ob die Erhöhung des spec. Drehungsvermögens nun durch den Einfluss der verdünnten Säure erzeugt ist, oder ob das Rotationsvermögen des Dextrins gleich nach der Auflösung

schwächer ist und erst später steigt, habe ich nicht mehr entscheiden können. Jedenfalls wird es gerechtfertigt scheinen, wenn ich aus diesen Versuchen das optische Verhalten des Dextrins dahin zusammenfasse, dass die spec. Drehung dieses Körpers entsprechend den Beobachtungen von Brown und Heron $\alpha j = 216^0$ oder wie ich in Versuch 2 fand $\alpha j = 216{,}5^0$ beträgt und dass somit 1 Grm. Dextrin, in 100 Ccm. gelöst und im 200 Mm.-Rohr beobachtet, eine Ablenkung von 11,3° J.C. hervorbringt.

Ich würde nicht daran gedacht haben, diese wenigen Versuche mit als Grundlage zu der später folgenden Erklärung des Verzuckerungsprocesses zu verwerthen, wenn ich nicht noch andre sichere Beweise für die Existenz solcher nicht reducirender Dextrine gehabt hätte.

Zunächst habe ich seiner Zeit circa 250 Grm. des eben beschriebenen, mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure aus Stärke gewonnenen Körpers in Händen gehabt, dessen allgemeine Eigenschaften constatirt werden konnten, und welcher in diesen sowohl als namentlich aber auch in seiner vollständigen Wirkungslosigkeit auf Fehling'sche Flüssigkeit absolut mit dem von mir später dargestellten oben beschriebenen Dextrin correspondirte. Leider wurde dieser für mich kostbare Stoff durch eine Unvorsichtigkeit des betreffenden Laboranten, welcher ihn nach meinen Angaben dargestellt hatte, vollständig zerstört.

Ein weiterer Beweis wird dadurch geliefert, dass Herr Schulze seiner Zeit durch Behandeln von Stärke mit Essigsäure unter Druck ein Dextrin erhielt, welches sich von dem meinigen nur durch eine etwas stärkere Reaction gegen Jodlösung und durch ein schwächeres spec. Drehungsvermögen sowie geringeres spec. Gewicht unterschied. Dieses Dextrin war in kaltem und heissem Wasser löslich, gab mit Jodlösung zuerst eine braunrothe, nach dem Trocknen und Wiederauflösen eine blauviolette Färbung, hatte für 1 Grm. in 100 Ccm. bei 17,5° gelöst ein spec. Gewicht 1,0362 (Factor 36,2) und eine spec. Drehung $\alpha(j) = 207{,}15^0$.

Mit Fehling'scher Lösung gab es auch beim Kochen nicht die geringste Ausscheidung von Kupferoxydul.

Die für das Dextrin eventuell wichtigen analytischen Elemente sind demnach folgende:

1. Fehling'sche Lösung wird durch Dextrinlösung unter den gewöhnlich bei Allihn's Methode herrschenden Bedingungen auch bei mehrere Minuten langem Kochen nicht reducirt.

2. Dextrin ist aus wässriger Lösung durch Alkohol ausfällbar.

3. Dextrin giebt mit Jodlösung keine Färbung.

4. Das spec. Gew. einer 10procent. Dextrinlösung ist gleich 1,038? (? 1,04) der Factor somit 38.

5. Das spec. Drehungsvermögen des Dextrins in neutraler wässriger Lösung ist $\alpha j = 216{,}5^0$ oder 1 Grm. zu 100 Ccm gelöst giebt, im 200 Mm.-Rohr im J.C. beobachtet, eine Ablenkung von $11{,}3^0$.

6. Das spec. Rotationsvermögen des Dextrins scheint in saurer Lösung höher zu sein, als in neutraler.

II. Theil. Studien über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Reisstärke.

Die nun folgende Versuchsreihe habe ich unternommen, nachdem durch eine Reihe von Vorversuchen die Ueberzeugung gereift war, dass wirklich brauchbare analytische Werthe nur unter stricter Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen hinsichtlich der Quantität des Ausgangsmateriales, der Untersuchungsmethode etc. zu erringen wären; ich war deshalb bestrebt, die nachfolgenden Einzelheiten so gut wie möglich inne zu halten.

Verzuckerungsversuche.

Die angewandte Stärke war Reisstärke; es wurde davon zu jedem Versuch genau 114,3 Grm. lufttrocken (=100 Grm. reiner Stärke) abgewogen, mit Wasser angerührt und nach und nach in einen Kolben eingetragen, in welchem sich die ganze für jeden Einzelversuch nöthige Säuremenge, mit circa 500 Ccm. Wasser verdünnt, im Sieden befand. Sobald nach

vollendetem Eintragen die ganze Masse dünn flüssig war, wurde der Kolben vom Feuer genommen, abgekühlt, die auf 17,5° Ccm. gekühlte Lösung in eine Literflasche gebracht und das Ganze zu 1000 Ccm. aufgefüllt.

Diese Lösung, welche also genau 10 Grm. Stärke in 100 Ccm. und die für den jedesmaligen Versuch gewünschte Säuremenge erhielt, füllte ich nun in einen etwa 2 Liter fassenden Kolben, welcher an einem Rückflusskühler befestigt war und in einem Chlorzinkbade erhitzt wurde.

Der Kork des Kolbens hatte eine doppelte Durchbohrung, deren eine zur Befestigung des Kühlers diente während in der andern ein luftdicht schliessender Glasheber eingelassen wurde, welcher ermöglichte zu jeder beliebigen Zeit Proben aus dem Inneren des Kolbens zu entnehmen. Die erste Probe erfolgte stets gleich nach der Auflösung der Stärke, die übrigen Proben wurden nach den in den Tabellen angegebenen Kochzeiten entnommen. Die Beobachtungen der Ablenkung des polarisirten Strahles erfolgten im 200- oder 100 Mm.-Rohr des S.-V.-S. Apparates und wurden stets direct mit der sauren Flüssigkeit angestellt. Die Bestimmungen des Zuckers führte ich nach der alten Fehling'schen Methode aus, nachdem die Schwefelsäure vorher durch Natronhydrat neutralisirt, und die zu untersuchende Flüssigkeit genügend verdünnt war.

No. 7.

114,3 Grm. lufttr. Reisstärke = 100,0 Grm. absol. trockner Stärke mit 2,5 Grm. Schwefelsäure auf 1000 Ccm. gebracht und im Chlorzinkbade erhitzt = **0,25** % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	+ 1 Stde.	108°	1,150	blauviolett	
2	+ 1 „	102,8	2,064	rothblau	
3	+ 1 „	98,4	2,884	roth	
4	+ 1 „	94,1	3,742	braun	
5	+ 1 „	87,0	4,634	gelb	
6	+ 1 „	82,8	5,364	farblos	
7	+ 1 „	77,0	6,248		
8	+ 1 „	71,8	6,754	Mit Alkohol	
9	+ 1 „	66,4		weisse	
10	+ 1 „	62,6		Fällung	
11	+ 1 „	55,6			

No. 12.

100 Grm. absol. trockner Stärke mit 2,5 Grm. conc. H_2SO_4 auf 1000 Ccm. gebracht = 0,25 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	3 Stdn.	106,8°	1,554	violettroth	
2	+ 1 Stde.	102,0	2,464	roth	
3	+ 1 „	97,0	—	braunroth	
4	+ 1 „	93,0	—	braun	
5	+ 1 „	86,1	4,63	gelb	
6	+ 1 „	82,8	5,36	—	
7	+ 1 „	77,0	6,25	Mit Alkohol starke Trüb., welche v. 6 an mehr u. mehr abnimmt	
8	+ 1 „	71,8	6,75		
9	+ 1 „	66,4			
10	+ 1 „	62,6			

No. 9.

114,3 Grm. Reisstärke = 100 Grm. absol. trockn. Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 3 Grm. Schwefelsäure 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung auf 1000 Ccm. gebracht = 0,3 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	ca. 2 St. z. Auflösg.	101,8°	1,66	violett	
2	+ 1 Stde.	98,0	2,50	schwächer	
3	+ 1 „	92,5	3,42	roth	
4	+ 1 „	88,0	4,16	braun	
5	+ 1 „	84,0	4,80	gelb	
6	+ 1 „	75,0	5,20	farblos	Zwischen 6 u. 8 zeigt sich dieselbe Constanz im Zuckergehalt wie in Vers. No. 8.
7	+ 1 „	72,0	5,21	Alkohol starke, allmählich nach 12 abnehmende Opalescenz	
8	+ 1 „	68,3	5,21		
9	+ 2 „	61,3	5,95		
10	+ 2 „	56,3	6,85		
11	+ 2 „	51,0	7,35		
12	+ 2 „	47,0	7,35		
13	+ 2 „	43,5	7,65		
14	+ 2 „	41,5	8,00		
15	+ 2 „	40,2	8,00		
16	+ 5 „	40,0	9,09		
	Sa. 28 Stdn.	Die mit $BaCO_3$ abgesättigte Lösung erstarrte nach wenigen Tagen zu einer teigigen Masse.			

No. 8.

114,3 Grm. Reisstärke = 100 Grm. reiner trockn. Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 3 Grm. Schwefelsäure 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt, dann auf 1000 Ccm. gebracht u. im Chlorzinkbade gekocht = 0,3 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	2 Stdn.	99,0°	1,612	blauviolett	
2	+ 1 Std.	98,0	2,381	violett	Die Jodreaction verschwindet stets, wenn die letzten Trübungen b. Erkalten aufhören.
3	+ 1 „	94,0	2,941	roth	
4	+ 1 „	89,0	3,731	braun	
5	+ 1 „	85,0	4,386	gelb	
6	+ 1 „	80,0	5,21	farblos	Ob die beobachtete Constanz des Reduct.-Vermögens von 6—9 auf Ungenauigkeit in der Bestimmung oder vielleicht auf eine zu geringe Erhitzung der Lösg. zurückzuführen ist, habe ich nicht aufklären können.
7	+ 1 „	76,0	—	Alkohol starke Trübung.	
8	+ 1 „	74,0	—		
9	+ 1 „	70,0	—		
10	+ 1 „	65,0	?		
11	+ 1 „	60,0	?		
12	+ 6 „	46,6	75,5		

No. 10.

114,3 Grm. Reisstärke, entsprech. 100 Grm. reiner trockn. Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 8 Grm. Schwefelsäure erhitzt, bis Auflösung erfolgte, dann mit 1000 Ccm. verdünnt = 0,8 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	+ 1 Std.	99,5°	1,923	rothbraun	
2	+ 1 „	85,0	4,00	braun	
3	+ 1 „	71,5	5,12	gelb	
4	+ 1 „	60,5	6,58	—	
5	+ 1 „	51,4	7,58		
6	+ 1 „	46,2	7,81		
7	+ 1 „	41,8	7,94		Von 11 an geräth die Zuckerbildung in's Stocken u. geht ebenso wie die Polarisation langsam rückwärts, ein weiterer Beweis für die schon früher (s. dies. Journ. [2] 25, 352) nachgewiesene Zersetzung der Dextrose durch verd. Schwefelsäure.
8	+ 1 „	38,5	8,20		
9	+ 1 „	36,0	9,09		
10	+ 1 „	35,5	9,26		
11	+ 1 „	34,5	9,43		
12	+ 1 „	34,0	9,43		
13	+ 1 „	34,0	9,43		
14	+ 1 „	32,0	9,26		
15	+ 2 „	32,0	8,92		
16	+ 5 „	30,0	8,9		
Sa.	20,5 Std.				

No. 11.

114,3 Grm. Reisstärke = 100 Grm. absol. trocken, mit 12 Grm. H_2SO_4 und 700 Ccm. Wasser erhitzt, dann nach Lösung auf 1000 Ccm. gebracht = 1,2 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	½ Std.	101,4°		violett	
2	+ 1 „	77,0		braun	
3	+ 1 „	57,0		—	
4	+ 1 „	45,4		—	Von Probe 5 an beginnt die Flüssigkeit sich zu bräunen, die Färbung wird zuletzt so stark, dass Probe 9 kaum zu beobachten war.
5	+ 2 „	36,2	9,0		
6	+ 2 „	35,2	9,43		
7	+ 1 „	34,0	9,43		
8	+ 1 „	32,8	nicht		
9	+ 2 „	32,8	bestimmt		

No. 13.

114,3 Grm. Reisstärke mit 700 Ccm. Wasser und 12 Grm. H_2SO_4 erhitzt und auf 1000 Ccm. gebracht = 1,2 % H_2SO_4.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	ca. 1 Stde.	88,0°		dunkelgelbbraun	
2	+ 0,5 Stdn.	64,0		gelb	
3	+ 0,5 „	52,0		Alkohol von 3	
4	+ 0,5 „	45,6		abnehmende	
5	+ 1 „	37,6		Opalescenz	
6	+ 1 „	34,8			
7	+ 5 „	32,0	10,4		

No. 14.

1	ca. 1 Stde.	86,0°			
2	+ 1 „	60,0			
3	+ 1 „	50,1	8,20		
4	+ 1 „	37,9	9,40		
5	+ 1 „	36,3	9,61		
6	+ 1 „	32,0			
7	+ 4 „	32,0			

No. 19.

114,3 Grm. Reisstärke auf 1000 Ccm. mit 0,2 Grm. H_2SO_4 = 1,2 %.

No.	Kochdauer.	Ablenkung i. 200 Mm.-Rohr S.-V.-S.	Gefunden Zucker in 100 Ccm. n. Fehlg.	Jodreaction.	Bemerkungen.
1	5,5 Stdn.	31,6°	9,61		Flüssigkeit tiefbraun.

No. 17.

114,3 Grm. Reisstärke = 100 Grm. trockner reiner Stärke + 16 Grm. H_2SO_4 auf 1000 Ccm. gebracht = 1,6 % H_2SO_4.

1	1 Stde.	45,7°	8,9		
2	2 „	33,7	10,0		Flüssigkeit färbt sich stark braun.
3	0,5 „	32,0	—		
4	1 „	32,0	—		

No. 18.

114,3 Grm. Reisstärke + 1000 Ccm. + 20 Grm. H_2SO_4 = 2,0 % H_2SO_4.

1	3 Stdn.	33,1°	10,3		
2	+1 „	31,8	—		Flüssigkeit tiefbraun.

No. 20.

114,3 Grm. Reisstärke + 20 Grm. H_2SO_4 = 2,0 %.

1	3 Stdn.	32,5°	9,73		Flüssigkeit tiefbraun.

Die Versuchsreihe welche ich soeben beschrieben habe, giebt bei eingehender Analyse schon Resultate, welche für die Beurtheilung des Verlaufes der Verzuckerung von ungemeiner Wichtigkeit sind. Greifen wir zunächst die Jodreaction heraus, und sehen wir, wie die Einwirkungsdauer und Concentration der vorhandenen Säure auf die Reaction der wässrigen Jodlösung gegenüber den Umwandlungsproducten der Stärke von Einfluss sind, so erkennen wir: 1. dass der Uebergang der Färbungen in einander ein ganz allmähliger ist, 2. dass derselbe stets genau in derselben Reihenfolge auftritt und zwar aus tiefblau zu violett, rothviolett, roth, rothbraun braungelb, gelb in farblos, 3. Dass das vollständige Verschwinden sowie die einzelnen Farbentöne der Jodreaction nicht genau mit dem durch die Ablenkung des polarisirten

Strahls angezeigten Verzuckerungsgrade übereinstimmten, sondern gewissen Schwankungen unterworfen sind.

Ich bin durch die vielen Beobachtungen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, sowie namentlich auch durch die schon früher berichtete Eigenthümlichkeit der Lösungen der „löslichen Stärke" zu dem Schluss gekommen, dass dieser letzte Körper es ganz allein ist, dem diese verschiedenen Färbungen mit Jod zuzuschreiben sind und dass die Art derselben lediglich von der Concentration, der Temperatur, der Menge des gleichzeitig vorhandenen Dextrins und der Höhe des Vertheilungsgrades d. h. immer von der physikalischen Beschaffenheit dieser Substanz in der untersuchten Lösung abhängen.

Werfen wir jetzt weiter die Frage auf: Welche Lehre ergiebt sich aus den beobachteten Veränderungen des Drehungsvermögens der gesammten Umwandlungsproducte im Vergleich zur Kochdauer und der Säuremenge?

Die Antwort wird leicht, wenn man einen Blick auf Tafel I wirft, welche die graphische Darstellung der besonders ausgedehnten Versuche enthält[1]).

Es ergiebt sich dann zur Evidenz:

1. Dass die Umwandlung der Stärke um so schneller fortschreitet, je hochprocentiger die angewandte Säure ist.

2. Dass mit Verdoppelung der Säuremenge auch die Umwandlung annähernd doppelt so schnell vor sich geht.

3. Dass die Umwandlung eine ganz allmählige ist, welche proportional der Zeit fortschreitet und nur gegen Ende des Processes mehr und mehr verzögert wird und dass somit die Annahme von Musculus, es trete eine bestimmte Spaltung des Stärkemoleküls ein, sobald die Jodreaction verschwunden ist (im Verhältniss von 2 Dextrin zu 1 Zucker), nicht richtig sein kann.

4. Dass die Umwandlung nach Maassgabe der beobachteten Ablenkung und bei Anwendung der über 0,5% liegenden

[1]) Man kann sich leicht davon überzeugen, dass auch die übrigen Versuche, welche ich, um die Uebersichtlichkeit nicht zu stören, fortgelassen habe, ganz ähnliche Curven ergeben.

Säuremenge, soweit fortzuschreiten scheint bis alles Dextrin in Zucker übergegangen ist, und bei längerem Kochen noch eine geringe weitere Abnahme des Drehungsvermögens erfolgt.

Der Schlusswinkel, welcher erreicht sein müsste, wenn alle Stärke in Dextrose übergegangen ist, beträgt 34,0° S.-V.-S., da ich es, wie aus den Angaben hervorgeht, mit einer Flüssigkeit zu thun hatte, die genau die aus 10 Grm. Stärke gebildeten Verwandlungsproducte, somit am Schluss 11,11 Grm. Grm. Zucker hätte enthalten müssen.[1])

Der Grund für das stets beobachtete weitere geringe Zurückgehen des Drehungswinkels bei lange fortgesetztem Kochen liegt in der eintretenden Zerstörung des fertig gebildeten Traubenzuckers.

Es erübrigt nun noch zu sehen, welche Schlüsse sich aus den ermittelten Zuckermengen herleiten.

Diese Bestimmungen, wie überhaupt die vorstehenden Versuche wurden zu einer Zeit ausgeführt, in welcher man von der Ungenauigkeit der Fehling'schen Zuckerbestimmungsmethode noch keine Ahnung hatte, die schönen Untersuchungen von Soxhlet und Allihn noch nicht bekannt waren. In Folge dessen sind die daraus abgeleiteten Zuckermengen nicht als absolute Werthe zu betrachten, sondern können nur annähernd richtig sein; soviel geht aber auch aus diesen Zahlen mit Sicherheit hervor,

dass 1. die Menge des entstandenen Zuckers annähernd in demselben Maasse zunimmt, als das spec. Ablenkungsvermögen der Lösung fällt,

2. dass die Zunahme der Zuckermenge eine ganz allmählige, langsam steigende ist, und dass auch hier der Eintritt einer plötzlichen Reaction, wie es Musculus will, nicht bemerkbar wird.

Das einzig Auffallende ist der eigenthümliche bei Versuch 8 und 9 (0,3% H_2SO_4) beobachtete Stillstand der Verzuckerung auf 5,21%, welcher sich bei den übrigen Versuchen nicht wieder zeigt, und welchen ich geneigt bin, auf eine Siede-

[1]) S. meine früher veröffentlichten Versuche, dies. Journ. 26, 324 und 25, 348.

verzögerung zurückzuführen. Es wäre sehr wünschenswerth, wenn dieser Punkt durch spätere Untersuchungen aufgehellt würde.

Ich hatte eine Zeitlang die Absicht, die eben besprochenen etwas mühseligen Versuche in ganz ähnlicher Weise, aber unter Anwendung der Allihn'schen Methode zu wiederholen, bin aber später von diesem Vorhaben zurückgekommen, nachdem ich mich überzeugt habe, dass die Versuche, welche Allihn[1]) seiner Zeit über die Verzuckerung angestellt hat, vollständig mit meinen Resultaten correspondiren, und diese so sorgfältig angestellten Experimente sich sehr gut für meinen Zweck der endgültigen sicheren Feststellung dieser bisher immer noch dunkeln Reaction verwerthen lassen.

Wenn man zum Beispiel die Tafel betrachtet, welche Allihn seiner Arbeit beigegeben hat, um die Verzuckerung bei 108° graphisch zu illustriren, so wird man in dem Verlauf dieser Curven, welche die in der Zeiteinheit gebildeten Zuckermengen angeben, mit meinen, die in der Zeiteinheit erfolgende Aenderung des optischen Verhaltens darstellenden Curven, eine vollständige Analogie erkennen.

Je geringer die Stärke der angewandten Säure ist, desto gerader verläuft die Curve hier wie dort, aber desto langsamer steigt sie.

Je stärker die Säure, um so steiler die Curve in der ersten Zeit der Kochdauer, hier wie dort allmählige Verzögerung bis zum Eintritt vollständigen Stillstandes.

Auch bei Allihn's Uuntersuchungen zeigt sich nicht ein einziges Mal ein Stillstand in der Reaction, ein bestimmtes Verhältniss der Zuckermenge, wie es den Forderungen von Musculus entspricht, tritt nie auf; immer stetig, von Stunde zu Stunde mehrte sich die Quantität der Dextrose gerade in demselben Maasse, wie das Drehungsvermögen in meinen Versuchen zurückging.

Aber ein wesentlicher Punkt ist es, welcher aus den Versuchen Allihn's noch ausserdem ganz bestimmt und hell hervorleuchtet und welcher mir über das Wesen des Ver-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 46.

zuckerungsprocesses ganz besonders helle Schlaglichter zu werfen scheint, der innige Zusammenhang der entstehenden Zuckerquantität mit der Menge der zur Anwendung kommenden Säure.

Die eine Beziehung, dass mit der Quantität der Säure die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Zuckers zunimmt, ist ja genügend festgestellt, dass aber die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Zuckers auch genau in dem Maasse für die Zeiteinheit zunimmt, als die Stärke der angewandten Schwefelsäure wächst, so zwar, dass z. B. eine doppelt so starke Säure in einer Stunde Kochdauer auch die doppelte Menge von Zucker erzeugt (natürlich nur im Anfange, bevor die Säure die durch die Gegenwart der grossen Zuckermenge bedingte Schwächung erleidet) ist erst besonders klar aus Allihn's Arbeit ersichtlich, da dieser durch seine exacte gewichtsanalytische Methode in den Stand gesetzt war, zuverlässige Resultate bei der Bestimmung der Dextrose zu erhalten. Diese regelmässige Steigerung der Zuckermenge in der Zeiteinheit der Kochdauer, mit der Zunahme der Concentration der Säure, liefert den Beweis, dass bei dem Abbau der Stärke der letzteren eine ganz bestimmte Rolle zugewiesen ist. Der Process hat mit einer Spaltung des Stärkemoleküls in Molekule Zucker und Dextrin nichts gemein, er besteht vielmehr in einer stufenweisen Umwandlung der löslichen Stärke und des Dextrins in Dextrose, wobei die Schwefelsäure die Vermittlerin spielt; sie ist als die Ueberträgerin des Wassers auf das Dextrinmolekül anzusehen, sie wirkt gewissermaassen wie bei den Aetherificirungsprocessen. Eine bestimmte Quantität Säure bindet (Gleichheit der Temperaturen vorausgesetzt) eine bestimmte Quantität Dextrin oder auch lösliche Stärke, überträgt an diese das Wasser, wird dann wieder activ und wiederholt die Uebertragung von neuem. Die doppelte Quantität Schwefelsäure bindet eine doppelt so grosse Menge Dextrin oder lösliche Stärke in derselben Zeit, führt also in der Zeiteinheit die doppelte Menge derselben in Zucker über.

Versinnlicht man sich den Vorgang durch Formeln, so würde er sich also folgendermaassen darstellen:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin}} + H_2SO_4 = \underbrace{SO_3 . C_6H_{12}O_6}_{\text{Zuckerschwefelsäure}}.$$

Lösl. Stärke

$$SO_3 . C_6H_{12}O_6 + H_2O = H_2SO_4 + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker}}.$$

Ob das hier angenommene Zwischenproduct, die Zuckerschwefelsäure, wirklich existirt, muss der Entscheidung späterer Untersuchungen überlassen bleiben; ich habe früher verschiedene Male geringe Mengen eines organischen, in Wasser löslichen Barytsalzes bei den Verzuckerungsversuchen gewonnen, doch war die Quantität desselben so gering, dass ich auf die weitere Untersuchung verzichten musste.

III. Theil. Untersuchung über den endgültigen Verlauf des Verzuckerungsprocesses.

Nach den Ergebnissen der im Abschnitt II beschriebenen Versuchsreihen ist die Hauptfrage, welche ich mir seiner Zeit gestellt hatte, also die Frage nach der Natur des Umwandlungsprocesses der Stärke, im Hinblick auf die Behauptungen von Musculus und Payen als gelöst zu betrachten, da die von letzterem vertheidigte Ansicht, soweit die Wirkung verdünnter Schwefelsäure in Betracht kommt, sicher richtig ist.

Unerledigt blieb jedoch eine Reihe von wichtigen Momenten, welche mich veranlassten, die Sache weiter zu verfolgen. Ich habe deshalb zuerst die im Theil I beschriebenen Versuche ausgeführt, welche mir dazu dienen sollten, die analytischen Elemente der einzelnen Substanzen, welche bei dem Verzuckerungsprocess in Frage kommen, kennen zu lernen, und bin dann zu den Versuchen übergegangen, welche ich nun folgen lasse. Diese haben den Zweck, aus den in den einzelnen Stadien des Verzuckerungsprocesses entnommenen Proben zu ersehen, welche Körper und in welcher Menge dieselben in jeder Phase vorhanden sind, um so ein in jeder Richtung klares Bild zu entwickeln.

Diese Versuche leiten sich ab von einem einzigen Grundversuch und zwar in folgender Weise:

130,72 Grm. Kartoffelstärke[1]), entsprechend genau 100 Grm. absolut reiner trockner Stärke wurden mit ca. 700 Ccm. Wasser und 4 Grm. reiner Schwefelsäure in einen Kolben gebracht, dieser in ein Salzbad gestellt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt.

Kochung No. I.

Nach $2^3/_4$stündigem Kochen wurde die Lösung aus dem Salzbade genommen, erkalten gelassen und auf 1 Liter bei 17,5° aufgefüllt, tüchtig durchgemischt, und nun die zur Analyse nöthige Probemenge gezogen.

Die Lösung, welche also genau 10 Grm. wasserfreier reiner Stärke in je 100 Ccm. ursprünglich enthielt, ergab Folgendes:

1) Mit Bleiessig starke Fällung
2) Mit Jod tiefbraune Färbung
} = lösliche Stärke.

3) Mit absolutem Alkohol entstand sehr starke Trübung = Dextrin und lösliche Stärke.
4) Fehling'sche Flüssigkeit wurde stark reducirt = Dextrose (und Maltose?).

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der Lösung + 0,4 % H_2SO_4 = 104,37 bei 17,5°
Ab für 0,4 „ „ = 0,25 „ 17,5°
104,12

Spec. Gew. = 1,0412.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = + 39,7°[2])
„ „ 200 „ „ „ = + 79,2°

---

[1]) Die benutzte Kartoffelstärke gehörte zu demselben Präparat, dessen Analyse ich oben beschrieben habe; dasselbe war in lufttrocknem Zustande in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt. Herr Pablo Larios wiederholte zwei Jahre später auf meinen Wunsch die Analyse und erhielt die von mir gefundenen Werthe bis auf 0,15 % genau.

[2]) Für alle Beobachtungen am Polariskop habe ich die Mittelwerthe aus je 6—10 Ablesungen genommen.

C. Reductionsvermögen.

Die Ermittelung des Reductionsvermögens geschah sowohl bei diesem Versuche, als auch bei den folgenden stets unter strenger Einhaltung derselben Bedingungen. Je 25 Ccm. der ursprünglichen Kochung wurden annähernd neutralisirt, dann auf 250 Ccm. verdünnt, so dass also stets eine Lösung mit zwischen 1—1,11 Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. zur Verfügung war. Die nach Allihn's Vorschrift bereitete Fehling'sche Lösung wurde dann zum Kochen erhitzt und in die kochende Flüssigkeit 25 Ccm. der Zuckerlösung plötzlich eingelassen. Sobald die Masse von Neuem zu sieden begann, bemerkte ich mir die Zeit und setzte das Kochen noch weitere vier Minuten fort. Den Niederschlag von Kupferoxydul sammelte ich auf dem Asbestfilter und behandelte ihn so, wie es Allihn angiebt.

Es kann vielleicht befremden, dass ich bei diesen Versuchen die Kochdauer so lang angenommen habe, der Grund hierzu lag darin, dass Soxhlet angiebt, die Maltose bedürfe zu der Entwicklung ihrer vollen Reductionskraft eine solche Zeitdauer, und es musste doch auf die Maltose entschieden Rücksicht genommen werden. Ausserdem aber gaben die stets nebenher laufenden Bestimmungen, bei welchen nur einmal aufgekocht war und dann direct das Kupferoxydul gesammelt wurde etc., stets so wenig abweichende Kupfermengen, dass ich die gefundenen Werthe ohne Weiteres mit den bei langer Kochdauer gefundenen zusammenstellen konnte und aus beiden die Mittelwerthe gezogen habe. Die in den Einzelversuchen angegebenen Kupfermengen sind die Mittel aus je vier besonderen Bestimmungen.

25 Ccm. der 10fach verdünnten Zuckerlösung I ergaben im Mittel 274 Mgrm. Cu = 142,2 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung I reduciren somit die 10,96 Grm. Kupfer entsprechende Oxydulmenge, äquivalent einem Gehalt von 5,688 Grm. Dextrose.

Kochung No. II.

Der Rest der Lösung von der ersten Kochung betrug 873,12 Grm., derselbe wurde in den Kolben zurückgebracht

und eine weitere Kochung im Salzbade von genau einer Stunde Dauer vorgenommen, die erkaltete Lösung nach diesem mit so viel Wasser versetzt, dass das oben angegebene Gewicht wiederhergestellt war, also die Concentration der Flüssigkeit hinsichtlich ihres ursprünglichen Stärkegehaltes sich nicht verändert hatte.

Die Lösung gab nun:

Mit Jodwasser keine Reaction = Abwesenheit v. lösl. Stärke.

Mit Alkohol absol. eine starke Fällung = Dextrin.

Mit Fehling'scher Lösung starke Ausscheidung von Cu_2O = Traubenzucker (und Maltose?).

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Flüssigkeit = 104,413 Grm.
Ab für 0,4 % Säure = 0,250 „
104,163

Spec. Gew. = 1,04163.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = + 35°.
„ „ 200 „ „ „ = + 70°.

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der verdünnten Lösung ergaben im Mittel 326 Mgrm. Cu = 170,9 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung II reduciren somit die 13,04 Grm. Kupfer entsprechende Oxydulmenge, äquivalent einem Gehalt von 6,836 Grm. Dextrose.

Kochung No. III.

Der Rest der Lösung von der Kochung II betrug 791,1 Grm., derselbe wurde eine Stunde lang weiter gekocht, dann das verdampfte Wasser genau ersetzt.

Mit absolutem Alkohol entstand eine starke Trübung = Dextrin.

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Lösung bei 17,5° = 104,42 Grm.
Ab für 0,4 % H_2SO_4 = 0,25 „
104,17

Spec. Gew. bei 17,5° = 1,0417.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 31,4°
„ „ 200 „ „ „ = 62,7°

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der zehnfach verdünnten Lösung III ergaben im Mittel:

366 Mgrm. Cu = 193,4 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung III reduciren somit die 14,64 Grm. Cu entsprechende Oxydulmenge, entsprechend 7,736 Grm. Dextrose.

Kochung No. IV.

Der von der Kochung III bleibende Rest der Lösung betrug 730,45 Grm. und wurde eine Stunde lang weiter gekocht, dann das fehlende Wasser ergänzt.

Mit Alkohol entstand eine schwache Trübung = Dextrin.

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Lösung bei 17,5° = 104,424 Grm.
Ab für 0,4 % H_2SO_4 = 0,250 „
104,175

Spec. Gew. bei 17,5° = 1,04175.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 28,4°
„ „ 200 „ „ „ = 56,7°

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der zehnfach verdünnten Lösung IV ergaben im Mittel:

391 Mgrm. Cu = 207,7 Mgrm. Zucker.

100 Ccm. der Kochung IV reduciren somit die 15,64 Grm. Cu entsprechende Oxydulmenge, correspondirend einem Gehalt von 8,308 Grm. Dextrose.

Kochung No. V.

637,35 Grm. der Lösung IV noch zwei Stunden lang weiter gekocht, dann das ursprüngliche Gewicht durch Zusatz von Wasser hergestellt.

Alkohol gab keine Fällung mehr. Dextrin?

A. Specifisches Gewicht.

100 Ccm. der sauren Flüssigkeit bei 17,5° = 104,442 Grm.
Ab für 0,40 % H_2SO_4 = 0,250 „
104,192

Spec. Gew. bei 17,5° = 1,04192.

B. Optisches Verhalten.

Ablenkung im 100 Mm.-Rohr von J.-C. = 24,4°
„ „ 200 „ „ „ = 48,8°

C. Reductionsvermögen.

25 Ccm. der zehnfach verdünnten Lösung V ergaben im Mittel:

433 Mgrm. Cu = 232,2 Mgrm. Dextrose.

100 Ccm. der Kochung IV reduciren demnach die 17,32 Grm. Cu entsprechende Quantität Kupferoxydul oder enthalten eventuell 9,288 Grm. Dextrose.

Mit Kochung V habe ich die Versuche abgeschlossen, da eine weitere Fortsetzung keine genauen Resultate mehr erwarten liess, denn es ist bekannt[1]), dass der Traubenzucker durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren eine Zersetzung erleidet, welche namentlich das Reductionsvermögen beeinflusst.

Uebrigens habe ich die Kochung V noch dazu benutzt, um zu sehen, ob die Acidität der Flüssigkeit in irgend einer Weise während des siebenstündigen Erhitzens geändert war.

50 Ccm. der Lösung V verbrauchten zur Sättigung der Schwefelsäure 4,1 Ccm. einer Normal-Natronlauge, somit besass die Flüssigkeit einen Gehalt von 0,4018 Grm. H_2SO_4 in 100 Ccm. und ist also die Acidität absolut unverändert geblieben; ob dieselbe aber durch Schwefelsäure oder durch eine leicht zersetzbare organische Schwefelsäure hervorgebracht ist, müsste erst durch entscheidende Versuche constatirt werden.

---

[1]) S. meine Versuche, dies. Journ. [2] 25, 352, und auch Meissl, Allihn etc.

Es bleibt mir nun noch die schwierige Aufgabe, aus den eben beschriebenen Endversuchen die richtigen Schlüsse abzuleiten.

Diese Aufgabe wird dadurch ungemein erschwert, dass einige Forscher, so namentlich der durch die Wiederentdeckung der Maltose bekannte O'Sullivan, behaupten, durch Einwirkung sehr verdünnter anorganischer Säuren auf die Stärke würde im ersten Stadium der Verzuckerung Maltose erzeugt, welche erst später in Dextrose verwandelt würde. Obgleich nun bisher, soweit mir bekannt, noch Niemand Maltose auf diesem Wege abgeschieden hat, so war es doch selbstverständlich nothwendig, die besagte Ansicht zu berücksichtigen.

Man weiss nun aus den Untersuchungen von O'Sullivan, Brown und Heron, Merkel und Anderen mit Bestimmtheit, dass die Maltose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure allmählich und vollständig in Dextrose verwandelt wird, es war also vorauszusehen, dass, wenn diese Zuckerart bei meinen Versuchen gebildet war, die Hauptmenge derselben in der Kochung I zu finden sein musste und diese also sich am besten eignen würde, um die eventuelle Gegenwart der Maltose zu constatiren.

Die analytischen Elemente der Maltose sind nach Früherem:

a) 1 Grm. wasserfr. Maltose, in 100 Ccm. gelöst, bewirkt eine Ablenkung von 8° in J.-C. (200 Mm.-Rohrl.).

b) 1 Grm. wasserfr. Maltose entspricht 1,13 Grm. Cu.

Die Kochung I ergab eine Ablenkung von 79,2° im 200 Mm.-Rohr und ein Reductionsvermögen entsprechend 10,96 Grm. Kupfer für 100 Ccm. Lösung.

Berechnet man aus dieser gefundenen Cu-Menge die entsprechende Quantität Maltose:

$$1{,}13\ \text{Cu} : 1\ \text{Grm. Maltose} = 10{,}96\ \text{Cu} : x,$$

so ergiebt sich $x = 9{,}7$ Grm. Maltose und da 1 Grm. dieser Zuckerart in 100 Ccm. gelöst eine Ablenkung von + 8° J.-C. (im 200 Mm.-Rohr) bewirkt, so würde sich die durch diese 9,7 Grm. Maltose hervorgebrachte Ablenkung zu + 77,6° ergeben.

Der Gesammtgehalt der Kochung I betrug:

10,668 Grm.,
davon ab 9,70 für Maltose
0,968

Es blieben also für Dextrin 0,968 Grm., eine Quantität, die gegenüber dem ungemein starken Niederschlag, welcher in der Lösung I mit absol. Alkohol entstand, sicher viel zu gering ist.

Ausserdem aber hatten diese 0,968 Grm. Dextrin für sich eine Ablenkung von + 10,9° hervorgebracht und die Gesammtdrehung der Lösung I hätte bei dieser Annahme 77,6° + 10,9° = + 88,5° betragen müssen, während dieselbe, wie oben bemerkt, nur zu 79,2° beobachtet war.

Diese Fakta liefern den unzweifelhaften Beweis, dass die gleichzeitige Gegenwart von Maltose und Dextrin allein in der Flüssigkeit vollständig ausgeschlossen ist.

Es blieben nun noch zwei Möglichkeiten: 1) konnte die Flüssigkeit aus Dextrin, Maltose und Dextrose bestehen; 2) enthielt dieselbe eventuell nur Dextrin und Dextrose.

Wie die gleich folgenden Berechnungen der sämmtlichen Endversuche beweisen werden, herrscht für den Fall 2 die grösste Wahrscheinlichkeit; der Fall 1 lässt sich durch die bis jetzt bekannten analytischen Hülfsmittel nicht absolut wiederlegen, denn man kann eventuell aus den Versuchen die Gegenwart aller drei Stoffe in bestimmten Quantitäten nach Belieben berechnen, ich glaube jedoch so lange mit Berechtigung an dem Vorhandensein der Maltose zweifeln zu sollen, so lange dieselbe nicht aus den bei der Verzuckerung der Stärke mit Säuren (speciell Schwefelsäure) sich bildenden Produkten rein abgeschieden ist, und ist diese Abscheidung bisher stets von negativen Erfolg begleitet gewesen. Auch werden, wie schon bemerkt, die nun folgenden Berechnungen, welche unter der Annahme angestellt sind, dass Dextrin und Dextrose die einzigen Verwandlungsprodukte sind, die bei der Verzuckerung der Stärke mit Schwefelsäure gebildet werden, die Berechtigung dieser Annahme genügend bestätigen.

Bei der Ausführung der Berechnung dieser Versuche hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Flüssigkeiten sämmtlicher Kochungen eine mit der Zeitdauer des Erhitzens fortwährend steigende Menge von Umwandlungsprodukten (Dextrin und Zucker) enthalten müssen, welche aus je 10 Grm. reiner wasserfreier Stärke per 100 Ccm. Lösung gebildet sind und welche, wie ich früher bereits bewiesen habe, bei vollendeter Verzuckerung 11,11 Grm. Dextrose liefern würden.

Es leuchtet hiernach ein, dass der Gehalt der einzelnen untersuchten Lösungen an Trockensubstanz nicht constant ist, sondern dass er je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 10—11,11 Grm. per 100 Ccm. schwanken muss.

Der Beweis hierfür wird schon durch das fortwährende Steigen des specifischen Gewichtes mit der Länge der Kochdauer geliefert.

Kochung	I	nach	2	Stunden	spec. Gew.	=	1,04120	bei 17,5°.
„	II	„	+ 1	Stunde	„	=	1,04163	„ „
„	III	„	+ 1	„	„	=	1,04170	„ „
„	IV	„	+ 1	„	„	=	1,04175	„ „
„	V	„	+ 2	„	„	=	1,04192	„ „

Es ist aus dem gegebenen Grunde nothwendig, für jeden Einzelversuch die Menge der Gesammttrockensubstanz in der Weise festzustellen, dass aus dem durch die Analyse ermittelten Zucker die zu der Bildung desselben verbrauchte Stärke berechnet wird, und dass man diese von der in den Versuch eingeführten Gesammtmenge der Stärke in Abzug bringt. Die Differenz ergiebt dann die Quantität des noch vorhandenen Dextrins.

Aus den nachfolgenden Details wird man leicht den Weg, welchen ich eingeschlagen habe, verfolgen können.

Kochung I. Gefunden: 5,688 Grm. Dextrose.
111,1 Grm. Dextrose : 100 Grm. Stärke = 5,688 : x.
x = 5,120 Grm. (in Zucker verwandelte Stärke).
10,00 — 5,120 = 4,980 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Lösung Kochung I enthalten somit:

5,688	Grm. Zucker
4,980	„ Dextrin
Gesammttrockengehalt = 10,668	Grm.

5,688 Grm. Dextrose = 17,4° J.-C. im 200 Mm.-Rohr.
4,980 „ Dextrin = 56,28° „ „ 200 „

73,68°

Durch den Versuch wurden gefunden: 79,20°
berechnet: 73,68°

Differenz: + 5,52° gefunden.

Man sieht hieraus wie aus allen folgenden Berechnungen, dass anch bei der Annahme, es werde bei der Verzuckerung der Stärke mit Schwefelsäure nur Dextrin und Dextrose, aber keine Maltose gebildet, die berechneten Zahlen mit den gefundenen nicht übereinstimmen und zwar sind die für die Ablenkung gefundenen Werthe regelmässig höher als die berechneten. Diese Anomalie wird aber aufgeklärt, wenn man das Verhalten des Dextrins in saurer Lösung mit demjenigen vergleicht, welches diese Substanz in neutralen Flüssigkeiten zeigt, man findet dann, dass in der sauren Lösung das spec. Rotationsvermögen derselben erhöht wird.

Diese Eigenschaften des Dextrins habe ich leider nur oberflächlich studiren können und darauf schon weiter oben hingewiesen. Es ist aus den dort gemachten Beobachtungen der Schluss zu ziehen, dass die Wirkung des Dextrins auf den polarisirten Strahl in neutralen Flüssigkeiten geringer ist als in sauren. Diese Thatsache kann somit zu der Erklärung der herrschenden Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung benutzt werden und zwar mit um so grösserer Sicherheit, als trotzdem die Mengen des in den einzelnen Versuchsflüssigkeiten enthaltenen Dextrins eine wechselnde ist, die Vermehrung der Rotationskraft sich doch in sehr engen Grenzen hält, sodass sie für 1 Grm. Dextrin in saurer Lösung im Mittel 1,4° beträgt.

Für Kochung I ergiebt sich dieser Betrag wie folgt:
Gefundene Gesammtdrehung = + 79,2° J.-C.
Ab für 5,688 Grm. Dextrose = + 17,4° „

Bleiben für 4,98 Grm. Dextrin + 61,8°
oder 1 Grm. Dextrin = 12,4° J.-C. im 200 Mm.-Rohr.

Kochung II. Gefunden 6,836 Grm. Dextrose.
111,1 : 100 = 6,836 : x = 6,16 Grm. verwandelter Stärke.
10,00 — 6,16 = 3,84 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Lösung von Kochung II enthalten somit:

6,836 Grm. Zucker
3,840 „ Dextrin
10,676 Grm. Gesammttrockensubst.

(3,6) 6,836 Grm. Dextrose = 20,92° im 200 Mm.-Rohr J.-C.
(11,3) 3,840 „ Dextrin = 43,39° „ 200 „ „
Berechn. Gesammtdrehung = 64,31° „ 200 „ „
Durch den Vers. gef. „ = 70,0° „ 200 „ „
Differenz: + 5,7° gefunden.

Berechnet man wie bei Kochung I die dem in der sauren Flüssigkeit befindlichen Dextrin zukommende Drehung, so ist dieselbe:

49,08° J.-C. für 3,84 Grm. Dextrin
oder 1 Grm. Dextrin = 12,7° im 200 Mm.-Rohr J.-C.

Kochung III. Gefunden 7,736 Grm. Zucker = 6,963 Grm. in Zucker verwandelter Stärke.

10 — 6,963 = 3,037 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Kochung III enthalten somit:

7,736 Grm. Dextrose
3,037 „ Dextrin
10,773 Grm. Gesammttrockensubstanz.

7,736 × 3,06° = 23,7° J.-C.
3,037 × 11,3° = 34,3° „
58,0° J.-C.

Gefunden 62,7°, berechnet 58°.
Differenz = + 4,7° gefunden.

Berechnet man, wie bei Kochung I, die dem Dextrin in saurer Lösung zukommende Drehung, so findet man:

3,037 Grm. Dextrin = 39,0° im 200 Mm.-R.
oder 1 „ „ = 12,5° „ 200 „

Kochung IV. Gefunden: 8,308 Grm. Zucker = 7,48 Grm. verbrauchter Stärke.

10,0 — 7,48 = 2,520 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Kochung IV enthalten somit:

8,308 Grm. Dextrose
2,520 „ Dextrin
10,828 Grm. Gesammttrockensubst.

8,308 × 3,06° = 25,42° J.-C.
2,520 × 11,3° = 28,48° „
53,90° J.-C.

Gefunden 56,7°, berechnet 53,9°.
Differenz + 4,7° gefunden.

Da 2,52 Grm. Dextrin in der Lösung = 31,23° J.-C., so hat 1 Grm. Dextrin = 12,4° Drehung hervorgebracht.

Kochung V. Gefunden 9,288 Grm. Dextrose = 8,36 Grm. verbrauchter Stärke.

10,0 — 8,36 = 1,64 Grm. Dextrin.

100 Ccm. der Kochung V enthalten somit:

9,288 Grm. Dextrose
1,640 „ Dextrin

10,928 Grm. Gesammttrockensubst.

$9{,}288 \times 3{,}06^0 = 28{,}42^0$ J.-C.
$1{,}640 \times 11{,}3^0 = 18{,}53^0$ „

$46{,}95^0$ J.-C.

Gefunden $48{,}8^0$, berechnet $46{,}95^0$.
Differenz $+ 1{,}85^0$ gefunden.

Hieraus berechnet sich, wie bei Kochung I, die Drehung für 1,64 Grm. Dextrin zu $20{,}38^0$, somit für 1 Grm. Dextrin zu $12{,}4^0$ im 200 Mm.-Rohr J.-C.

Ich hätte diese Versuchsreihe gern noch einmal wiederholt und wäre es namentlich von Interesse gewesen zu sehen, ob die Lösungen nach Entfernung der Säure ein verändertes spec. Rotationsvermögen erlangt hätten. Meine gänzlich veränderte Lebensstellung bietet aber wenig Aussicht dafür, dass ich mich je wieder im Gebiet der organischen Chemie liegenden Untersuchungen widmen werde, und so muss ich darauf verzichten, die noch nicht ganz aufgeklärten Thatsachen weiter zu verfolgen; dagegen werde ich gern bereit sein, Collegen, welche in der von mir angestrebten Richtung weiter arbeiten wollen, nach Möglichkeit zu fördern.

IV. Theil. Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren.

Die Verwandlung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure, welche ich lange Zeit eingehend studirt hatte, führte mich dazu, auch andre Säuren für diesen Process in Anwendung zu ziehen.

Dass die Mineralsäuren überhaupt sämmtlich im Stande sind, die Stärke in Zucker überzuführen, ist lange bekannt und haben mich früherer Zeit mit Salzsäure angestellte Versuche belehrt, dass der Verlauf der Reaktion bei Anwendung dieses Körpers mit den durch die verdünnte Schwefelsäure hervorgebrachten Einwirkungen identisch ist.

Die betreffenden Daten sind mir leider abhanden gekommen, sodass ich diese Behauptung nicht zahlenmässig belegen kann.

Mit der Reaction der Salpetersäure habe ich mich nicht beschäftigt und bin daher nicht im Stande, irgend welche Meinungsäusserung über diese in der vorliegenden Frage abzugeben. Dagegen habe ich einige Versuche angestellt, welche vielleicht dazu beitragen, die Kenntniss von der Umwandlung der Stärke durch organische Säuren zu erweitern und welche einige für die Arbeit über die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure erwünschte Bestätigungen bringen können.

Verzuckerung der Stärke durch Oxalsäure.

Versuch I. 100 Grm. krystall. Oxalsäure, 120,68 Grm. Reisstärke = 100 Grm. reiner wasserfreier Stärke und 700 Grm. Wasser wurden in einem Kolben 3 Stunden lang im siedenden Kochsalzbad erhitzt, dann die Flüssigkeit auf 1 Liter aufgefüllt.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des V.-S. = 37,0°.

Nach weiterem einstündigen Kochen:

$\alpha = 34°$ V.-S.

Versuch II. 100 Grm. krystall. Oxalsäure, 120,68 Grm. Reisstärke = 100 Grm. absolut trockener reiner Stärke und 700 Ccm. Wasser in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und dieser in ein siedendes Salzbad eingesetzt.

a) Nach einer Stunde die Flüssigkeit erkaltet, zum Liter aufgefüllt und filtrirt:

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr S.-V.-S. = 49,5°.

b) Nach weiterem 2stündigen Kochen und Ersatz des verdampften Wassers

Polarisation der sauern Lösung = 33,8°.

Die Lösung wurde mit Kreide abgesättigt, dann filtrirt.

Neutrale Lösung.

Specifisches Gewicht bei 17,5° = 1,03746.

Ablenkung des polarisirten Strahles in S.-V.-S. = +28,4°.

Reductionsvermögen.

25 Ccm. der 10fach verdünnten Lösung von b geben im Mittel von 3 Bestimmungen 430 Mgrm. Cu = 230,4 Grm.

Dextrose und 100 Ccm. von b enthalten somit 9,216 Grm. Dextrose.

Aus dem spec. Gewicht ermittelt sich mit Hülfe des Factors 38,1 die Trockensubstanz zu 9,83 Grm. Aus der optischen Wirkung mit Hülfe des Factors 3,06 zu 9,24 Grm. Da das spec. Gewicht durch Aufnahme von etwas Kalk aus der Kreide erhöht war, so ist die Bildung von reiner Dextrose ausser allem Zweifel!!

c) Die saure Flüssigkeit von b wurde noch 10 Stunden weiter gekocht, sie wurde tiefbraun, sodass eine directe Prüfung des optischen Verhaltens unmöglich wurde.

Mit Kreide abgesättigt, dann mit Kohle behandelt und filtrirt ergab dieselbe:

Spec. Gewicht = 1,0368.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr = 27,5° V.-S.

Reductionsvermögen.

Die auf $^1/_{10}$ verdünnte Lösung gab nach Allihn's Verfahren im Mittel 425 Mgrm. Cu = 227,5 Mgrm. Zucker und 100 Ccm. enthielten demnach 9,1 Grm. Dextrose.

Aus dem spec. Gewicht berechnet sich ein Gehalt an Trockensubstanz von 9,68 Grm.

Aus dem optischen Verhalten „ 8,95 „

„ „ Reductionsverm. „ 9,10 „

Es ist somit auch in der braunen Lösung hauptsächlich Dextrose enthalten.

Die Verzuckerung mit Oxalsäure bei Anwendung der gegebenen Mengenverhältnisse liefert also unter allen Umständen Dextrose, wofür ich noch einen weiteren Beweis dadurch bringen kann, dass sowohl Probe b als auch c nach dem Eindampfen zur Syrupsconsistenz in wenigen Tagen die charakteristischen Krystallformen des Traubenzuckerhydrats ansetzten.

Aus dem unter c angeführten Versuche lässt sich aber noch ein andrer sehr wichtiger Schluss ziehen.

Wie man ersieht, wurde die Kochung c sehr lange Zeit fortgesetzt und zwar 10 Stunden über die zur Verzuckerung nöthige Dauer von 3 Stunden, welche schon bei Ib erreicht

war, hinaus. Trotzdem aber ist die Zersetzung des Zuckers keine sehr bedeutende und steht im Hinblick auf die Menge der freien Säure nicht im annähernden Verhältniss mit der bei Anwendung selbst sehr verdünnter Schwefelsäure beobachteten Einwirkung. Der praktische Schluss, der sich aus dieser Thatsache ziehen lässt, ist somit der: „dass sich die Oxalsäure ausgezeichnet verwerthen lässt, um reinen Stärkezucker zu gewinnen!“ Und in der That habe ich mit Hülfe dieser Säure mir in kurzer Zeit grosse Quantitäten chemisch reinen Traubenzuckers hergestellt, sodass ich diese Methode auf das Angelegentlichste empfehlen kann.

Bei dieser Gelegenheit ist mir noch ein andrer Punkt klar geworden, der meines Erachtens bis jetzt weder von den Theoretikern noch Praktikern genügend berücksichtigt wurde und den ich an dieser Stelle gleich mit erledigen will.

Bei den Verzuckerungsversuchen wird immer nur von der Concentration der Säure gesprochen, nie aber von der Concentration der Lösung hinsichtlich ihres Gehaltes an Stärkeverwandlungsprodukten. Hierdurch in der irrigen Meinung befangen, dass eine 20% Stärke haltende Lösung mit einer 10 proc. Oxalsäure, wie ich sie im vorhergehenden Versuch benutzte, genau so schnell verzuckert werden müsste, als eine solche von 10% Stärkegehalt, kochte ich zur Darstellung reiner Dextrose 2000 Grm. Stärke mit 1000 Grm. Oxalsäure und der nöthigen Wassermenge drei Stunden lang auf offenem Feuer und erwartete, die Verzuckerung beendet zu finden. Als ich polarisirte, ergab sich edoch die Gegenwart einer nicht unbedeutenden Menge Dextrin in der Flüssigkeit und ich musste die Kochung noch 3 volle Stunden fortsetzen, ehe ich vollständige Verzuckerung erreichte. Dass hier die höhere Temperatur des Salzbades fehlte, kann kaum eingewendet werden, denn bei dem hohen Zuckergehalt der Lösung war der Siedepunkt sicher schon um einige Grade herauf gerückt; nein, schon die Versuche mit der verdünnten Schwefelsäure weisen bestimmt darauf hin, dass eine gewisse Menge Säure in der Zeiteinheit im Stande ist, nur eine gewisse Menge Stärke zu verwandeln und muss also auch eine Verdoppelung der Stärkemenge

eine fast aequivalente Verlängerung der Kochdauer erfordern! Eine Thatsache, die für die Uebersetzung der theoretischen Resultate in die Praxis nicht genug hervorzuheben ist!

Verzuckerung der Stärke durch Citronensäure.

Bei diesem Versuch benutzte ich die Kartoffelstärke, deren Analyse ergeben hatte, dass 130,72 Grm. davon aequivalent 100 Grm. reiner absolut trockner Stärke sind. Die Citronensäurelösung war durch Auflösen von käuflicher reiner Citronensäure in Wasser hergestellt.

10 Ccm. davon sättigten 26,3 Ccm. Normallauge.

Die Lösung übte auf den polarisirten Strahl keine Wirkung aus.

Versuch III. 130,72 Grm. Kartoffelstärke = 100 Grm. reiner Stärke wurden mit 100 Ccm. der obigen Citronensäurelösung und circa 500 Ccm. Wasser 3 Stunden gekocht, die noch trübe Flüssigkeit auf 1000 Ccm. gebracht, dann filtrirt.

a) Spec. Gewicht bei 17,5° 1,0549
ab für Citronensäure 0,0140
1,0409

Jodlösung giebt tiefrothbraune Färbung = Lösl. Stärke.

Fehling'sche Lösung wird stark reducirt = Dextrose (Maltose?)

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = +97,6°.

b) Die Lösung von Kochung a gewogen, 4 Stunden im Salzbad weiter gekocht und auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

Jodlösung gelb (Spur von löslicher Stärke).

Alkohol starker Niederschlag = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = +85,0°.

c) Die Lösung von b 8 Stunden weiter erhitzt.

Jodlösung keine Reaction.

Alkohol, starken Niederschlag = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = + 70,1°

d) Die Lösung von c weitere 8 Stunden gekocht.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr d. J.-C. = + 59,8°.

e) Die Flüssigkeit von d noch 6 Stunden gekocht, dann mit Blutkohle behandelt, filtrirt und erkaltet.

Spec. Gewicht b. 17,5° = 1,05583
ab für Citronensäure = 0,01400
1,04183

Alkohol giebt starke Trübung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. $\alpha = +53{,}6$

Reductionsvermögen: 100 Ccm. abgesättigt und zu 1000 Ccm. verdünnt, je 25 Ccm. nach Allihn der Analyse unterworfen.

Gefunden im Mittel aus 3 Versuchen = 397 Mgrm. Cu = 211,2 Mgrm. Zucker.

100 Ccm. der Kochung e enthalten somit 8,448 Grm. Dextrose.

8,448 Grm. Dextrose entsprechen 7,604 verwandelte Stärke.

10,00 — 7,604 = 2,396 Grm. Dextrin.

8,448 Grm. Dextrose (× 3,06°) = 25,85° J.-C.
2,396 „ Dextrin (× 11,3°) = 27,08°
52,93° J.-C.

Gefunden 53,6°, berechnet 52,93° J.-C.
Differ. + 0,67° J.-C. gefunden.

f) Nach weiterem 12stündigen Kochen von e:
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. = + 44,4°.

g) Nach weiterem 12stündigen Kochem von f:
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. = + 39,6°.

h) Die Flüssigkeit von Kochung g noch 24 Stunden weiter gekocht.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr = + 34,8°.

Reductionsvermögen: 25 Ccm. der neutralisirten und 10fach verdünnten Lösung lieferten im Mittel von 4 Versuchen 464 Mgrm. Cu = 250,3 Mgrm. Zucker.

Somit enthielten 100 Ccm. Lösung 10,12 Grm. Dextrose.

Das spec. Gewicht der Lösung war etwas gefallen, es betrug nur noch 1,04066 (wahrscheinlich war bei irgend einem Versuch der Ersatz des verdampften Wassers etwas unvorsichtig geschehen).

Aus diesem spec. Gewicht berechnet sich mit Hülfe des Dextrosefactors 38,1 ein Trockengehalt von 10,67 Grm. per

100 Ccm. und die Flüssigkeit enthält somit fast nur Dextrose, gemengt mit geringen Quantitäten von Zersetzungsprodukten, welche sich schon durch die braune Färbung zu erkennen gaben (siehe unten die Darstellung reinster Dextrose aus III h).

Verzuckerung der Stärke mit Weinsäure.

Versuch IV. Die Weinsäurelösung wurde erhalten durch Auflösen von 20 Grm. reiner Handelswaare in 1000 Ccm. Wasser.

100 Ccm. dieser Lösung brauchten 27 Ccm. Normallauge.
100 „ hatten ein spec. Gewicht von 1,00895.

Die Lösung erzeugte im 200 Mm.-Rohr des J.-C. eine Ablenkung von + 1,70°.

a) 130,72 Grm. Kartoffelstärke, entsprechend 100 Grm. reiner wasserfreier Substanz wurden mit 20 Grm. Weinsäure und circa 600 Ccm. Wasser 3 Stunden im Salzbad wie üblich erhitzt, dann bei 17,5° auf 1000 Ccm. aufgefüllt.

Nach weiterem 6stündigen Kochen wurde das verdampfte Wasser ersetzt und nun filtrirt.

Jodlösung erzeugt rothviolette Färbung = Lösl. Stärke.
Alkohol giebt sehr starke Fällung = Dextrin (lösl. Stärke).
Alkalische Kupferlösung wird stark reducirt = Dextrose (Maltose?).

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des J.-C. = 110,4°
ab für Weinsäure 1,70°
Wahre Ablenkung = + 108,7°

b) Die gewogene Flüssigkeit von a 4 Stunden weiter gekocht.

Jodlösung braune Färbung = Lösl. Stärke.
Alkohol sehr starke Fällung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug der 1,7° für die Weinsäure = 93,70° J.-C.

c) Nach weiterem 8stündigen Kochen von b:

Jodlösung keine Veränderung.
Alkohol sehr starke Fällung = Dextrin.

Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug der 1,7° für Weinsäure = 73,5°.

d) Nach weiterem 8stündigen Kochen von c:
Alkohol giebt Fällung = Dextrin.
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug von 1,7° für Weinsäure = + 61,1° J.-C.

e) Die Lösung von d 8 Stunden weiter gekocht:
Alkohol starke Trübung = Dextrin.
Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug von 1,7° für Weinsäure = + 50,1°.

Spec. Gewicht sauer = 1,0510 bei 17,5°
ab für Weinsäure = 0,00895
1,04205

Reductionsvermögen: 25 Ccm. der 10fach verdünnten Lösung gaben im Mittel 417 Mgrm. Cu = 222,8 Mgrm. Dextrose.
100 Ccm. der Lösung e enthalten somit 8,912 Grm. Dextrose.
8,912 Grm. Zucker sind aequivalent 8,021 Grm. Stärke.
10,00 − 8,021 = 1,979 Grm. Dextrin.

8,912 Grm. Dextrose (×3,06) = + 27,27° J.-C.
1,879 Grm. Dextrin (×11,3) = + 22,36° „
49,63° J.-C.

Gefunden 50,1°, berechnet 49,63° J.-C.
Differenz + 0,47° gefunden.

f) Nach weiterem 12stündigen Kochen der Lösung e:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr J.-C. nach Abzug von 1,7° = + 44,9°.

g) Nach weiterem 12stündigen Kochen von Flüssigkeit f:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr J.-C. nach Abzug von 1,7° = + 38,9°

h) Nach weiterem 24stündigen Kochen:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr J.-C. nach Abzug von 1,7° = + 37,5°.

i) Nach weiterem 14stündigen Kochen der Flüssigkeit h:
Gefundene Ablenkung im 200 Mm.-Rohr nach Abzug von 1,7° = + 34,9°.

Spec. Gewicht + Weinsäure = 1,05178
ab für „ = 0,00895
1,04283

Daraus berechnete Trockensubstanz (38,1) = 11,24 Grm.

Reductionsvermögen: 20 Ccm. der Lösung i zu 250 Ccm. verdünnt, dann je 25 Ccm. verbraucht, ergaben im Mittel = 393 Mgrm. Cu = 208,8 Mgrm. Zucker oder 100 Ccm. der Lösung i enthielten:

10,44 Grm. Zucker.

Die Flüssigkeit war von Zersetzungsprodukten braun geworden, immerhin ergaben die Resultate, dass wieder der Hauptsache nach Dextrose neben geringen Mengen der durch das lange Kochen entstandenen caramelartigen Körper vorhanden ist.

Die eben besprochenen Reactionen zeigen zur Evidenz, dass auch die organischen Säuren bei genügend langer Kochdauer nichts weiter aus der Stärke erzeugen als Traubenzucker.

Für die Versuche mit Weinsäure und Citronensäure habe ich dieses Factum auch noch durch Abscheidung und Analyse des gewonnenen Zuckers unterstützt.

Die gemischten Flüssigkeiten von III h und IV i liessen nach der Behandlung mit Knochenkohle beim Eindampfen einen Syrup zurück, welcher vollständig zu den schönen wawellitartigen Krystallgruppen des Traubenzuckers erstarrte. Herr stud. Pablo Larios hatte die Freundlichkeit, dieselben nach meiner s. Z. angegebenen Methode zu analysiren, indem das spec. Gewicht, das optische Verhalten und das Verhalten gegen alkalische Kupferlösung geprüft wurde, und alle, drei Versuchsarten ergaben das übereinstimmende Resultat, dass die untersuchte, durch Verzuckerung der Kartoffelstärke mit Weinsäure und Citronensäure erhaltene Dextrose chemisch rein war.

Die vorstehenden Untersuchungen liefern aber noch ein anderes sehr erfreuliches Resultat. Die Analyse der Kochungen III e und IV e zeigt zur Evidenz durch die nahe

Uebereinstimmung der Berechnung mit der Beobachtung, dass in diesem Stadium der Kochung der Stärke mit Weinsäure und Citronensäure keine andern Substanzen als Dextrin $\alpha j = +216^0$ und Dextrose $\alpha j = +58{,}68^0$ vorhanden sind und liefern somit eine sehr erwünschte Bestätigung der früheren Beobachtungen.

Um die Uebersicht zu erleichtern habe ich in Tafel II die Resultate der Verzuckerung mit Weinsäure und Citronensäure graphisch dargestellt und kann man aus dieser Darstellung sehr leicht ersehen, dass die organischen Säuren, selbst bei hoher Concentration, unendlich viel langsamer wirken, als die Schwefelsäure, dass aber auch bei ihnen gegen Ende des Processes eine Verzögerung eintritt, welche lediglich wieder von der Zerstörung eines Theiles des gebildeten Zuckers herrührt.

Werfen wir noch einen Blick zurück auf das ganze Versuchsfeld, überfliegen wir die einzelnen Specialangaben und suchen wir ein Bild zu gewinnen von dem Erreichten und von den Lücken, welche zurückblieben, so erhalten wir folgendes Resultat:

1) Die zur Erkennung und Bestimmung der Stärke, der Dextrose und der Maltose nothwendigen Daten sind vorhanden und stehen auf fester Grundlage.

2) Das Dextrin und die „lösliche Stärke" sind weiter zu untersuchen, da die für ihre sichere Charakterisirung unerlässlichen Merkmale nur durch wenige Versuche begründet werden konnten.

3) Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Moleküls in Zucker und Dextrin aufzufassen, wie Musculus seiner Zeit behauptet hat, sondern beruht, wie schon Payen feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung. Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellt der Process sich so dar, dass die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6 H_{10} O_5$ bestehende Stärkemolekül zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in

das noch einfachere Dextrin überzuführen. Dieser Vorgang vollzieht sich ungemein schnell, so dass die zweite Phase des Processes, die Hydratisirung des entstandenen Dextrins, also die Zuckerbildung fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt.

Da die Zuckerbildung sehr innig sowohl mit der Zeitdauer, als auch mit der Concentration der angewendeten Säure verknüpft ist, so zwar, dass die doppelte Säuremenge in der Zeiteinheit eine doppelte Menge von Dextrin in Zucker überführt, so hat man sich den Vorgang ganz ähnlich dem Aetherbildungsprocesse vorzustellen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit einem bestimmten Theile des Dextrins, hydratisirt denselben und entlässt ihn wieder, um sich sofort wieder mit einer neuen Quantität Dextrin zu vereinigen, diese gleichfalls in Zucker zu verwandeln und so fort.

Verdoppelt man die Menge der Schwefelsäure, so geht der Process noch einmal so schnell, d. h. in der Zeiteinheit wird die doppelte Quantität des Dextrins in Zucker umgesetzt, verdoppelt man die Menge der Stärke, so wird der Process in demselben Maasse in die Länge gezogen, da nun die Arbeit, welche die Schwefelsäure zu bewältigen hat, noch einmal so gross geworden ist.

Vielleicht ist es völlig unnöthig, das Vorhandensein einer Zwischenstufe, der Aetherschwefelsäure entsprechend, anzunehmen, da ja der ganze Process bei genauer Betrachtung lediglich gewissermassen in einer langsamen Verbrennung unter Verlust von Energie besteht.

4) Die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärke gebildeten Körper sind der Reihenfolge nach:

a) Lösliche Stärke, b) Dextrin, c) Dextrose.

Die Bildung von Maltose ist nicht anzunehmen.

5) Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird. Die organischen Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine andern Produkte als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose.

Die übrigen Resultate ergeben sich im Verlauf der Abhandlung und kann ich es wohl unterlassen, dieselben an dieser Stelle nochmals aufzuführen.

Zum Schluss möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass es gewiss auch von hohem praktischem Werthe sein würde, die in dieser Arbeit angewandte Untersuchungsmethode auf das Studium der Einwirkung der diastatischen Fermente auf die Stärke auszudehnen, wofür die Abhandlung von Brown und Heron schon sehr werthvolle Anhaltspunkte bietet. Ueberhaupt gebe ich nochmals der Hoffnung Ausdruck, dass sich recht bald ein Chemiker finden möge, der die von mir gezwungener Weise offen gelassenen Fragen einem sicheren Abschluss entgegenführt.

Ein Beitrag zur chemischen Statik;

von

Br. Lachowicz.

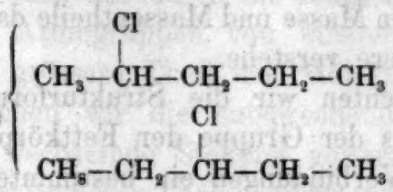
Bekanntlich sind die physikalischen Eigenschaften isomerer Verbindungen verschieden und ändern sich je nach der molekularen Struktur derselben, so, dass sie mit Recht als von der Art der Gruppirung der Atome im Molekül abhängig, angesehen werden. Obwohl nun unsere Constitutionsformeln und Atomverkettungen nicht den wirklichen Bau eines Moleküls auszudrücken vermögen und eigentlich nur unsere Interpretations-Schemata für gefundene Thatsachen sind, so sind sie doch verwendbar, um eine Erklärung für gewisse Regelmässigkeiten, respective Gesetzmässigkeiten, in den physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen abzugeben.

Ich übergehe hier alle Regelmässigkeiten, die man z. B. in homologen Reihen gefunden hat und in Zahlen auszudrücken

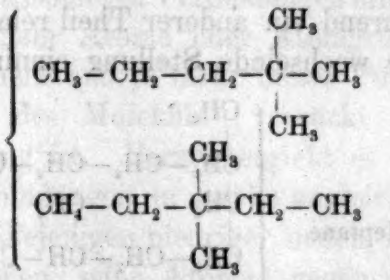
trachtete, die vielfach auf unrichtigem Wege gewonnen wurden,[1]) und will für jetzt in Folgendem nur die Beziehungen unter den isomeren Verbindungen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften so grosse Unterschiede zeigen, erörtern.

Es ist schon längst bekannt, dass von den metameren Verbindungen in der Fettreihe die tertiären niedriger, als die sekundären und diese niedriger, als die primären sieden. Unter den sekundären und tertiären Verbindungen aber giebt es mehrere, bei welchen die Erklärung des Unterschiedes in dem Siedepunkte durch die grössere oder mindere Anzahl der in ihnen enthaltenen Methylgruppen nicht zutrifft, wie z. B.

Secundäre Amylchloride:



Tertiäre Hexane:



und doch muss es einen Grund geben, weshalb die eine Verbindung bei höherer, die andere bei niedrigerer Temperatur siedet, und voraussichtlich wird es eine und dieselbe Ursache sein, welche sowohl bei gesättigten, als ungesättigten Verbindungen den Siedepunkt erhöhet oder erniedrigt.

Wären wir gewohnt, mit den Constitutionsformeln die Moleküle im Raume und nicht in der Ebene uns vorzustellen, so könnte man die Stellung der einzelnen Atome oder Atomgruppen im Molekül geometrisch nach den analytischen Axen veranschaulichen, wodurch manche interessante Beziehung sich herausstellen würde. Die Strukturformeln in der Ebene geben nur ein Bild von der Reihenfolge, in welcher die ein-

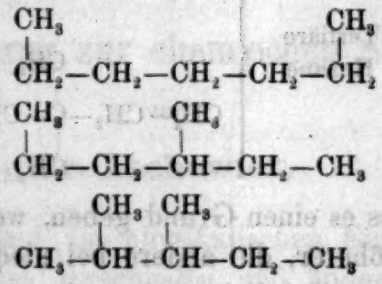
[1]) Lothar Meyer, Die modernen Theorien d. Chemie. IV. Aufl. S. 274.

zelnen Kohlenstoffketten mit einander verbunden sind. Obgleich nun der stereoskopische Bau der Molekeln dabei nicht zum Vorschein kommt, so erhalten wir doch eine Vorstellung über die Vertheilung der einzelnen Theile innerhalb der Masse des Moleküls.

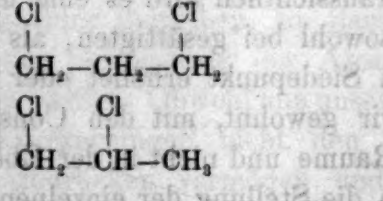
Da die isomeren Verbindungen, wie sie durch die Formeln dargestellt werden, nur durch die relative Stellung der einzelnen Atome oder Atomgruppen sich von einander unterscheiden, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass auch innerhalb der isomeren Moleküle die Massentheilchen an verschiedenen Stellen nicht gleichartig sind, wobei ich mit den Worten Masse und Massentheile das Produkt aus Volumen und Schwere verstehe.

Betrachten wir die Strukturformeln isomerer Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper, so finden wir, dass in diesen Verbindungen ein bestimmter Theil unveränderlich bleibt, während ein anderer Theil relativ zu dem unveränderlichen eine wechselnde Stellung einnimmt, wie z. B.

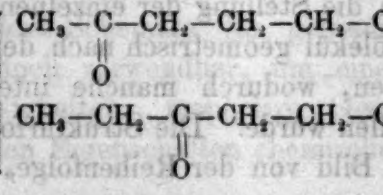
Heptane



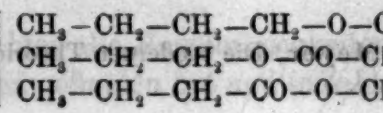
Propylenchloride



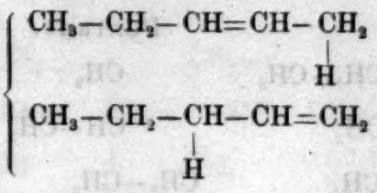
Ketone



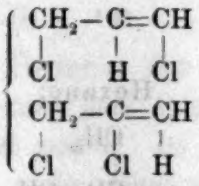
Zusammengesetzte Aether



Amylene



Dichlor-propylene



Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die isomeren Verbindungen sich nur durch die relative Stellung einzelner Atome oder Atomgruppen von einander unterscheiden, während der grössere Theil des Moleküls unverändert bleibt. Vergleichen wir die entsprechenden Siedetemperaturen und die wechselnde Stellung gewisser Atome oder Atomgruppen in den isomeren Verbindungen mit einander, so finden wir, dass je mehr Atome oder Atomgruppen sich in einem Punkt ansammeln und je mehr dieser Punkt gegen die geometrische Mitte des Moleküls[1]) verrückt ist, desto flüchtiger die Verbindung ist. Ferner ergiebt es sich, dass unter den isomeren Verbindungen, in welche ungleiche Seitenketten eingetreten sind, diejenigen niedriger sieden, in welchen relativ schwerere Gruppen, oder Atome, gegen die Mitte concentrirt sind[2]).

Da diese Regelmässigkeit bei allen Verbindungen, deren Siedetemperatur genau bestimmt wurde, stattfindet, so muss die wahre Ursache der verschiedenen Siedetemperaturen eben in dieser bestimmten Vertheilung der Masse eines Moleküls liegen. Die obigen Sätze werden durch folgende Zusammenstellung begründet:

Gesättigte Verbindungen.

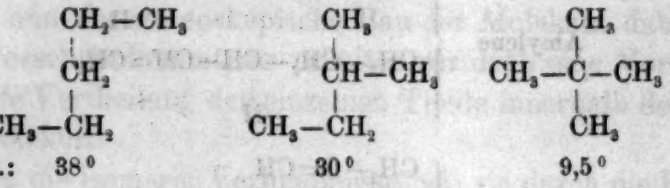
So finden wir unter den Kohlenwasserstoffen:

---

[1]) Dessen Bild die Formel vorstellt.

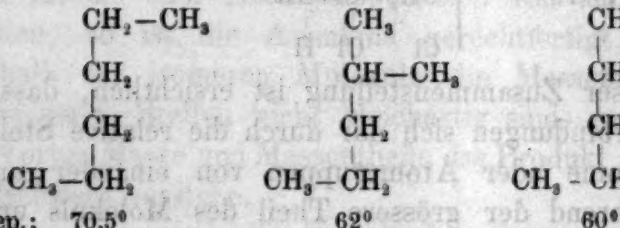
[2]) Obgleich die Siedetemperaturen der Verbindungen nicht als Maass ihrer Flüchtigkeit angesehen werden können, so lassen sie sich dennoch hier, wo es sich nur um die grössere oder geringere Flüchtigkeit im Allgemeinen handelt, ganz gut verwerthen.

Pentane:

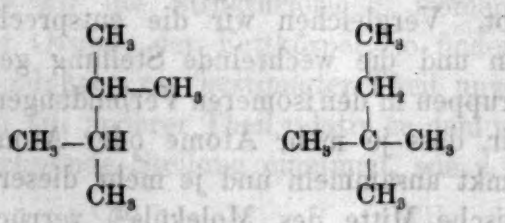


Siedep.: 38° 30° 9,5°

Hexane:



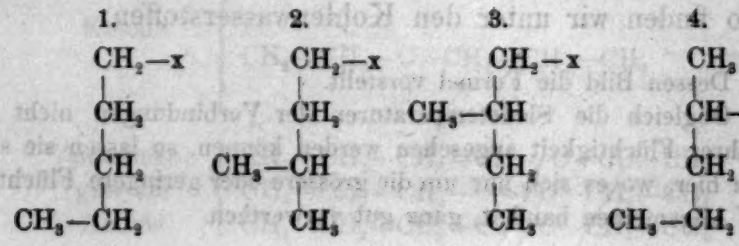
Siedep.: 70,5° 62° 60°

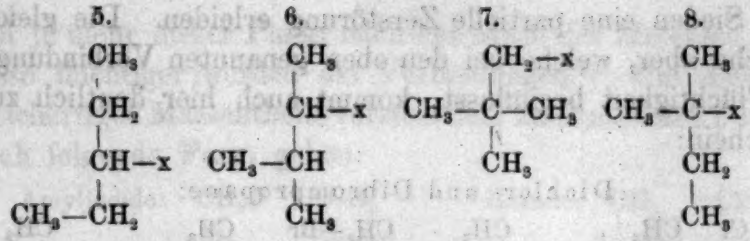


Siedepunkt: 58° 45°

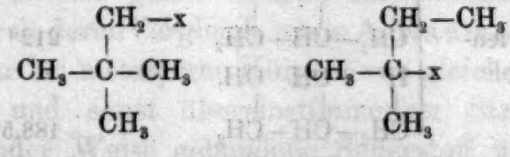
Von den höheren Kohlenwasserstoffen sind sowohl die einzelnen Glieder als auch ihre Siedepunkte nur wenig bekannt. Nach dem obigen Princip lässt sich die höhere oder niedrigere Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe aller Glieder der Reihe annähernd im Voraus bestimmen, wenn man nur sorgt, immer dieselben Haupt- und Seitenketten zu vergleichen.

Dieselbe Regelmässigkeit existirt auch bei den Derivaten der Kohlenwasserstoffe, in welchen die Seitenketten, entweder Atome, wie Cl, Br, J, oder Atomgruppen, OH, CO_2H, SH, CN, NH_2 enthalten sind. So z. B. können Derivate des Pentans in acht isomeren Formen vorkommen:





Die vorstehenden Formeln der Verbindungen sind in der Weise aufgestellt, dass jede folgende eine Verbindung repräsentirt, die niedriger siedet. In jeder folgenden Formel rücken die Seitenketten mehr gegen die Mitte des Moleküls. Die Verbindungen 7 und 8 können auch auf folgende Weise geschrieben werden:



indem man in beiden dieselbe Hauptkette annahm. Hier, wie auch bei anderen Verbindungen zeigt es sich, dass die relativ schwerere Seitenkette, gegen die Mitte des Moleküls, oder gegen den Schwerpunkt desselben vorrückend, die Siedetemperatur mehr erniedrigt, als die Seitenkette, deren Masse leichter ist, wie z. B. bei den Verbindungen 2 und 4.

Setzt man für X die Werthe OH, Cl, Br, J, NH_2, CO_2H, CN, so erhält man Verbindungen von dem Siedepunkte:

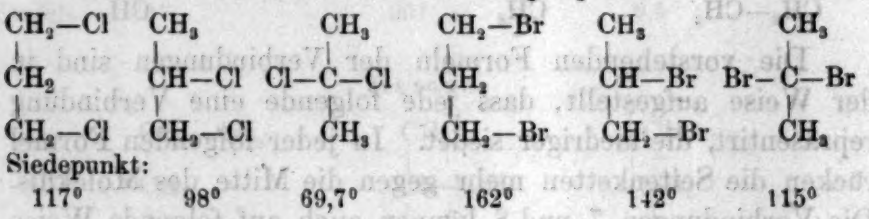
Verbindung.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
$C_5H_{11}OH$	137°	130°	128°	118,5°	116,5°	112,5°	—	102,5°
$C_5H_{11}J$	155,4°	147°	144,5°	144,5°	145°	137°	—	128,5°
$C_5H_{11}NH_2$	—	95°	—	—	—	—	—	77,5°
$C_5H_{11}CO_2H$	205°	199,5°	—	193°	190°	—	—	187°
$C_5H_{11}CN$	—	155°	—	—	—	—	—	129°

Dasselbe Gesetz gilt auch für andere Alkohole, Säuren und deren Derivate. Es besteht hier die gleiche Regelmässigkeit.

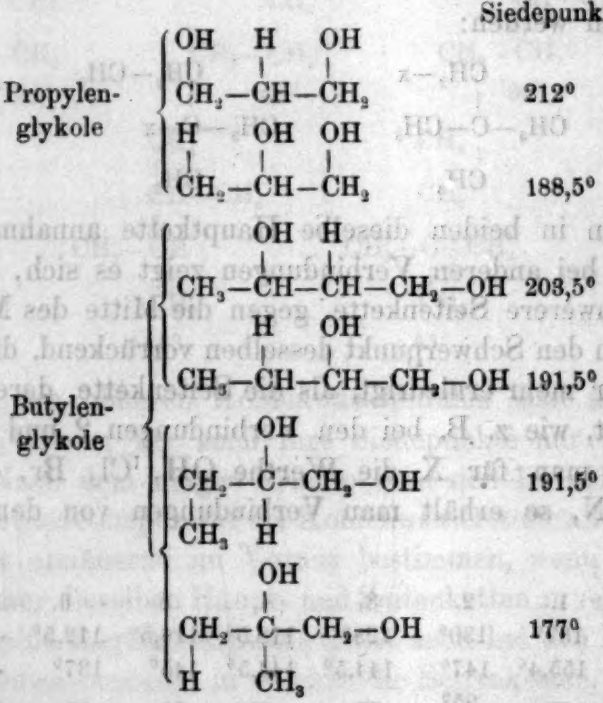
Unter den mehratomigen Alkoholen und deren Derivaten giebt es nur wenige, wo die Regelmässigkeit in dem Siedepunkte nachgewiesen werden kann; namentlich aus dem einfachen Grunde, weil sie entweder nicht flüchtig sind, oder

beim Sieden eine partielle Zerstörung erleiden. Die gleiche Ursache aber, welche bei den oben genannten Verbindungen die Flüchtigkeit beeinflusst, kommt auch hier deutlich zum Vorschein:

Dichlor- und Dibrompropane:



Siedepunkt:					
117°	98°	69,7°	162°	142°	115°



		Siedepunkt.
Propylenglykole	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_3$	212°
	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	188,5°
Butylenglykole	$CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	203,5°
	$CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$	191,5°
	$CH_2(OH)-C(CH_3)(H)-CH_2(OH)$	191,5°
	$CH_2(OH)-C(H)(CH_3)-CH_2(OH)$	177°

Da die Massentheile in der Masse des Moleküls ungleichartig sind, und die Masse das Produkt aus Volumen und Schwere ist, — andererseits aber die Volumina für die Massentheile, d. h. hier für Atome oder Atomgruppen, als gleich angenommen werden können, so unterscheiden sich die Massentheile von einander nur durch die Schwere, oder Dichte, welche hier relativ in der Summa der Atomgewichte einer Atomgruppe besteht. Je mehr dann oder je dichtere Massentheile nach einem Punkt des Moleküls concentrirt sind

und je mehr dieser Punkt nach der Mitte des Moleküls rückt, desto flüchtiger werden die Verbindungen.[1]) Um diese ungleichartigen Massentheile vorzustellen, kann man den Formeln auch folgende Form geben:

Amyljodide:	CH_2J	CH_3	Hexane:	CH_3	CH_3
	CH_2	CHJ		C_2H_4	CH_2
	C_2H_4	CH_2		CH_2	C_2H_4
	CH_3	C_2H_5		CH_2	CH_2
				CH_3	CH_3
Siedepunkt:	147°	144,5°		62°	60°

Es giebt eine ganze Gruppe sauerstoffhaltiger Verbindungen, durch deren Vergleich schon A. Naumann[2]) erkannte, dass je mehr bei metameren Körpern von gleichem chemischen Charakter und sonst übereinstimmender Struktur der in entsprechender Weise gebundene Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt, um so niedriger der Siedepunkt liegt. Die Aenderung der Flüchtigkeit bei dieser Gruppe der Verbindungen, zu welcher man auch Ketone und Aldehyde rechnen muss, erfolgt nach demselben Gesetz, welchem alle anderen Verbindungen folgen.

Die nachstehenden Gruppen metamerer Verbindungen liefern hierfür hinreichende Belege:

Gemischte Aether:	Siedepunkt.
$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$	49°—52°
$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$	35°
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$	91,7°
$CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$	85,5°
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-O-CH_3$	92°
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-O-CH_2-CH_3$	79°

und andere.

[1]) Es ist leicht einzusehen, dass am flüchtigsten diejenigen Verbindungen sein müssen, bei welcher die meisten und dichtesten Massentheile in dem Schwerpunkt des Moleküls, welches zugleich die geometrische Mitte desselben ist, concentrirt sind.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, 206.

Ketone:	Siedepunkt.
$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3$	103°
$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$	101°
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	127°
$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	123°
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	155,5°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	144°
$CH_3-CO-CH_2-CH(H)-CH_2-CH_3$	127°
$CH_3-CO-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-H$	114°

und andere.

Aldehyde:

$CH_2(COH)-CH(H)-CH_2-CH_3$	102°
$CH_3-CH(H)-CH_2-CH(COH)-H$	85°

und andere.

Zusammengesetzte Aether:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$	124,30° [1]
$CH_3-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_3$	122,44°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3$	121,07°
$CH_3-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	145,99°
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-O-CH_2-CH_2-CH_3$	143,42°

und andere.

Die Ursache dieser Regelmässigkeit liegt aber nicht in der Eigenschaft des Sauerstoffatoms selbst, eben so wenig auch in der Möglichkeit einer grösseren Annäherung der Gasmoleküle, wodurch die häufigere, wechselseitige Berührung der gleichartigen Atome bedingt werde, wie das Naumann früher annahm, sondern in der Masse des Sauerstoffatoms,

[1]) Die angegebenen Siedetemperaturen der zusammengesetzten Aether wurden von Linnemann mit grosser Genauigkeit bestimmt Ann. Chem. Pharm. **162**, 42.

die ein Theil von der ganzen Molekülmasse ausmacht. Eben in der Vertheilung der Masse kann man die Erklärung finden, weshalb bei den oben angeführten zusammengesetzten Aethern, von dem Siedepunkte 122,44° und 121,07°, der Einfluss des Heranrückens des an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bedeutender ist, als der Einfluss des Sauerstoffatoms, welches in der Atomkette selbst liegt. Die Masse des Sauerstoffatoms selbst ist kleiner als die der Gruppe CO, deshalb übt die letzte einen grösseren Einfluss auf die Flüchtigkeit der Verbindung aus. Die Erniedrigung der Siedetemperatur ist also nicht die Folge einer mehr gleichmässigen Gruppirung der Atome um das Sauerstoffatom herum, denn wenn die Masse des Sauerstoffatoms, welches ein Glied der Atomkette bildet, oder wenn die Masse der Gruppe CO kleiner wäre, als die anderer Massentheile des Moleküls, also als die Gruppen CH_2, CH_3, dann würde das Sauerstoffatom durch Heranrücken nach der Mitte einen entgegengesetzten Einfluss ausüben müssen.

Der Satz, dass bei analoger Atomverkettung isomere Substanzen gleichen Molekulargewichtes auch nahezu gleiche Siedepunkte besitzen[1]), hat nur einen relativen Werth und kann sich nur auf solche isomere Verbindungen beziehen, bei welchen auch die Vertheilung der Masse ihrer Moleküle nahezu gleich ist, wie z. B. bei den oben angeführten zusammengesetzten Aethern. Alle anderen, aber isomeren Verbindungen, vom gleichen Molekulargewicht, welche schon angeführt wurden, zeigen in ihren Siedepunkten desto grösseren Unterschied, je grösser der Unterschied unter den Massentheilen ihrer Moleküle ist, wie z. B. Alkohole, Säuren, Ketone. . . .

Ungesättigte Verbindungen.

Aehnlich wie bei den gesättigten Verbindungen, wiederholt sich auch bei den ungesättigten die gleiche Gesetzmässigkeit. Je mehr Atome oder Atomgruppen und je dichtere Gruppen nach der Mitte der Kohlenstoffkette con-

[1]) Die modernen Theorien d. Chem., v. Loth. Meyer, IV. Aufl. S. 275.

centrirt sind, desto flüchtiger werden die Verbindungen. Allerdings liegen einige Angaben vor, welche von diesem Gesetze scheinbar abweichen, wie z. B.:

Amylene:	CH_2-CH_3 | CH || CH | CH_3	CH_3 | $C-CH_3$ || CH | CH_3	Hexylene:	CH_2-CH_3 | CH_2 | CH || CH | CH_3	CH_3 | $C-CH_3$ || $C-CH_3$ | CH_3
Siedepunkt:	36°	36°—38°		67°	73°

Bedenkt man aber, wie schwer diese Körper in reinem Zustande zu erhalten sind und dass die Angaben verschiedener Autoren über ihre Siedepunkte nicht übereinstimmen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass diese Ausnahmen in Wirklichkeit nicht bestehen, und sobald die Siedetemperaturen dieser Körper in reinem Zustande bekannt sein werden, die Allgemeingiltigkeit des Gesetzes sich bestätigen wird. Namentlich hier, bei den ungesättigten Verbindungen, wo zwei metamere Körper nur durch die verschiedene Lage eines einzelnen Wasserstoffatoms sich unterscheiden und folglich ihre Siedetemperaturen nahe bei einander liegen müssen, wäre absolute Reinheit der zur Bestimmung der Siedepunkte verwendeten Präparate erforderlich.

Abgesehen von diesen scheinbaren Unregelmässigkeiten verhalten sich alle ungesättigte Verbindungen, deren Siedetemperaturen zuverlässig bestimmt wurden, in gleicher Weise, wie die gesättigten, d. h. ihre Flüchtigkeit ist von einer bestimmten Vertheilung der Massentheile im Molekül abhängig z. B.:

	Chlorpropylene:		Amylene:		Propylacetylene:	
	CH_3 | CH || $CHCl$	CH_3 | CCl | CH_2	CH_2-CH_3 | CH || CH | CH_3	CH_3 | $CH-CH_3$ | CH || CH_2	CH_2-CH_3 | CH_2 | C ||| CH	CH_3 | $CH-CH_3$ | C ||| CH
Sdp.:	35—36°	23°	36°	21,3°	48—49°	28—29°

Alkohole:	$CH_3-CH-OH$	CH_3
	$\vert$	$\vert$
	CH_2	CH_3-C-OH
	$\vert$	$\vert$
	CH_2	CH_2
	$\vert$	$\vert$
	CH	CH
	$\Vert$	$\Vert$
	CH_2	CH_2
Siedepunkt:	138—139°	119,5°

α-Crotonsäure	CH_3	Siedep.: 185°
	$\vert$	
	$CH=CH-CO-OH$	
Methacrylsäure	$CH_2=C-CO-OH$	„ 160,5°
	$\vert$	
	CH_3	

Dichlor-propylene	Cl	Cl	Cl	Cl
	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
	$CH-H$	$C=CH-H$	$CH-Cl$	$C=CH-Cl$
	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
	$CH=CH-Cl$	CH_2-Cl	$CH=CH-H$	CH_2-H
Siedepunkt:	106°	94°	84°	75°

u. a. m.

Unter den ungesättigten Verbindungen giebt es noch solche, welche nicht durch die verschiedene Lage der Seitenketten von verschiedener Masse sich von einander unterscheiden, sondern deren Verschiedenheit nur durch die verschiedene Lage der doppelten oder dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette bedingt ist, wie z. B.

$$CH_3-CH=CH-CH_3$$
$$CH_3-CH_2-CH=CH_2$$

Wenn die grössere Flüchtigkeit einer Verbindung von der grösseren Concentration der Masse eines Moleküls nach der Mitte zu abhängig ist, so sollte auch von den zwei vorstehenden Verbindungen diejenige flüchtiger sein, deren Masse mehr nach der Mitte concentrirt ist. Die Aenderung in der Vertheilung kann hier nur durch ein Wasserstoffatom bewirkt werden, während alle anderen Atomgruppen unverändert bleiben. Gerade deshalb aber tritt dies Gesetz bei keiner Gruppe von Verbindungen deutlicher hervor, als bei dieser. Die nachstehenden leicht zu vermehrenden Beispiele sollen beweisen, dass selbst ein Wasserstoffatom nach der

Mitte der Verbindung vorrückend, denselben, eingangs ausgesprochenen Einfluss in Bezug auf die Flüchtigkeit ausübt:

Butylene	$CH_2-CH=CH-CH_3$ (H, H)	Siedep.	+ 3°
	$CH_2=CH-CH-CH_3$ (H, H)	„	− 5°
Amylene	$CH_2-C=CH-CH_3$ (CH_3, H)	„	35°
	$CH_2=C-CH-CH_3$ (CH_3, H)	„	25°
	$CH_3-C=CH-CH_2$ (CH_3, H)	„	35°
	$CH_3-C-CH=CH_2$ (CH_3, H)	„	21,3°
Crotonsäuren	$CH_2-CH=CH-CO-OH$ (H)	„	185° (corr.)
	$CH_2=CH-CH-CO-OH$ (H)	„	171,9° (corr.)
Chlorcrotonsäuren	$CH_2-CCl=CH-CO-OH$ (H)	„	208°
	$CH_2=CCl-CH-CO-OH$ (H)	„	194,8° (corr.)

Betrachtet man auf diese Weise die Verschiedenheit in der Lage der Atome und Atomgruppen, und vergleicht gleichzeitig die Siedetemperaturen, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass die Flüchtigkeit der Verbindungen von der Vertheilung der Masse ihrer Moleküle im Raume abhängt. Ich glaube deshalb, dass die Annahme folgenden Satzes berechtigt ist: Je mehr Masse eines Moleküls sich gegen einen Punkt concentrirt, und je mehr sich

dieser Punkt der geometrischen Mitte des Moleküls nähert, desto flüchtiger wird die Verbindung. Es ist selbstverständlich, dass es sich hier auch um den Schwerpunkt des Moleküls handeln muss; dass also bei zwei Verbindungen, von sonst übereinstimmender Struktur diese flüchtiger sein wird, deren Schwerpunkt zugleich zur geometrischen Mitte des Moleküls wird.

Alle übrigen in der vorstehenden Abhandlung enthaltenen Sätze sind nur logische Consequenzen des vorstehenden Gesetzes. —

Bern, im Juni 1883.

Redactionelle Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Wennschon die Redaction des Journals für den Inhalt der darin veröffentlichten Abhandlungen keinerlei Verantwortung übernimmt, so würde ich der vorstehenden Abhandlung, welche mehr in eine Zeitschrift für Mechanik gehört, doch die Aufnahme verweigert haben, wenn sie nicht nach einer Seite hin auch für den Chemiker recht lehrreich wäre, dadurch nämlich, dass wir daraus lernen, wie nahe wir durch die Strukturchemie bereits an der äussersten Grenze des (sit venia verbo) physikalisch-chemischen Absurden angelangt sind. Ein zweiter Grund, der mich zur Aufnahme vorstehender naturphilosophischen Ergüsse bestimmt hat, ist der, dass ich, an diese anknüpfend, beabsichtige, in einer der nächsten Nummern dieses Journals zu zeigen, dass man, auf solidem chemischen Boden solide fortschreitend, solide Resultate gewinnt, ganz verschieden von der heutigen Naturphilosophie, in welcher die physikalisch-chemischen Mechaniker aus Mangel an gründlichen chemischen Kenntnissen sich verirren. — Kann man wohl etwas Unverständigeres lesen, als den Ausspruch, dass bei zwei Verbindungen von sonst übereinstimmender Structur diejenige flüchtiger sein werde,

deren Schwerpunkt zugleich zur geometrischen Mitte des Moleküls wird! — Was wissen wir von der Structur einer chemischen Verbindung, was von deren Schwerpunkt, was von der geometrischen Mitte des Moleküls, was ferner von der Concentration der Masse eines Moleküls gegen einen Punkt, was von einer Annäherung dieses Punktes an die geometrische Mitte des Moleküls?? — Wer da sich einbildet, solche Worte hätten Sinn, täuscht sich selbst und andere kritiklose Leichtgläubige. H. K.

Ueber Dichlorphenanthron und seine Reductionsprodukte;

von

Br. Lachowicz.

Durch die Beobachtung Gerichten's und Schrötter's[1]) wonach das Phenanthren als ein Spaltungsprodukt der Opiumalkaloide auftritt, bietet die Untersuchung der Phenanthrenderivate ein besonderes Interesse, zumal die Anzahl der in dieser Gruppe dargestellten Verbindungen im Vergleich zu denen in der Anthracengruppe noch sehr gering ist. Unter den Phenanthrenderivaten ist das Phenanthrenchinon am meisten reactionsfähig. — Ich habe daher auf Vorschlag von Prof. Nencki das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen Phenanthrenchinon einer erneuten Prüfung unterworfen[2]) und dabei einige wohl charakterisirte Körper erhalten, welche vorzugsweise aus zwei Gründen von Interesse sind; denn einerseits zeigen sie die grosse Aehnlichkeit, welche im chemischen Verhalten zwischen dem Phenanthrenchinon und Benzil besteht und andererseits dürften sie ein sehr geeignetes Material sein zu Synthesen in der Gruppe des Phenanthrens.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **210**, 396.
[2]) Das. **196**, 10.

Dichlorphenanthron.

Diese Verbindung wird leicht erhalten durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Phenanthrenchinon, gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_4-CCl_2 \\ | \quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} + POCl_3$$

In einer kurzen Mittheilung[1]), wo ich die Bildung dieses Körpers anzeigte, habe ich angegeben, dass zu seiner Darstellung trocknes Phenanthrenchinon in kleinen Portionen mit der aequivalenten Menge Phosphorpentachlorid vermengt werde, wobei nach einigen Minuten unter bedeutender Temperaturerhöhung heftige Reaction eintritt, die Masse schmilzt und beim Erkalten zu einem Krystallbrei, vorwiegend aus dem neuen Produkt bestehend, erstarrt. Um die Temperatur der Reaction zu mässigen, habe ich bei wiederholter Darstellung des Dichlorproduktes zweckmässig befunden, dem Gemenge beider Substanzen Benzol zuzusetzen. Trockenes, feingepulvertes Phenanthrenchinon wird in einem Kolben mit dem 3fachen Gewichte Benzol übergossen, nach Zusatz der aequivalenten Menge Phosphorpentachlorid mit aufwärts gerichtetem Kühler verbunden und auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Reaktion eintritt, geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und die Masse geht in Lösung. Das Ende der Reaction lässt sich an dem ruhigen Kochen des Benzols und der grünlichen braunen Farbe der Flüssigkeit erkennen. Man lässt erkalten, bringt nach einigen Stunden die gebildete Krystallmasse anf ein Filter und wäscht mit Ligroin, später mit Alkohol aus. Aus dem gelben Rohprodukt wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform chemisch reines Dichlorphenanthron erhalten.

0,2002 Grm. Subst. gaben 0,4684 Grm. CO_2 und 0,0599 Grm. H_2O.
0,1902 „ „ „ 0,2067 „ AgCl oder 0,05113 Grm. Cl.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1883**, S. 330. Ich habe dort das Dichlorphenanthron als Phenanthrendichlorketon bezeichnet; aus weiter unten ersichtlichen Gründen halte ich die Bezeichnung „Dichlorphenanthron" für richtiger.

	Gefunden.	Ber. für $C_{14}H_8OCl_2$.
C	63,81 %	63,87 %
H	3,32 „	3,04 „
Cl	26,88 „	26,98 „

Die Ausbeute beträgt etwa 100 % von dem Gewichte des angewandten Phenanthrenchinons, indem dabei die Bildung harziger Nebenprodukte auf ein Minimum reducirt ist.

Wendet man auf ein Aequivalent des Phenanthrenchinons zwei Aequivalente Phosphorpentachlorid an, so erhält man ebenfalls nur das Dichlorprodukt, jedoch in bedeutend geringerer Menge, hauptsächlich aber rothes, nicht krystallisirendes Harz.

Das Dichlorphenanthron schmilzt im Capillarröhrchen bei etwa 165°, bräunt sich aber schon bei 140°—150°. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aether und schwer in kaltem Alkohol. Durch Erhitzen mit Alkohol wird das Dichlorphenanthron zersetzt unter Bildung eines in orangerothen, krystallinischen Krusten sich abscheidenden Körpers. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Dichlorphenanthron genau so, wie das Phenanthrenchinon, offenbar in Folge davon, dass es zunächst unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure in das letztere übergeht. Mit alkoholischer Kalilösung übergossen, wird es gelöst und die Flüssigkeit färbt sich dunkel. An der Luft geschüttelt hellt sich dann die Lösung auf, wobei sie im dunklen Zimmer betrachtet, ziemlich intensiv mit rein weissem Lichte phosphorescirt. Die gleiche Erscheinung zeigt auch das Phenanthrenchinon in alkalischer Lösung. Die Phosphorescenz der alkalischen Lösung beruht auf der Oxydation des Phenanthrenchinons zu Diphensäure. Als Zwischenproduct bildet sich nach Radziszewski's Theorie ein aldehydartiger Körper:

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix} + KHO = \begin{matrix} C_6H_4-COOK \\ | \\ C_6H_4-COH \end{matrix},$$

welcher, wie alle andere Aldehyde, in alkoholischer KHO-Lösung die Phosphorescenzerscheinung zeigt.

Ausser der Diphensäure, welche durch die Elementar-

analyse und Schmelzpunktbestimmung identificirt wurde, bilden sich noch harzige Produkte, offenbar durch die Einwirkung des aktiven Sauerstoffs auf noch unverändertes Phenanthrenchinon.

Diesen, in meiner vorläufigen Mittheilung beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers, habe ich nur wenig zuzufügen. Hervorzuheben wäre noch, dass während Phenanthrenchinon sich schwer nitriren lässt, das Dichlorphenanthron schon mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht erwärmt, leicht in Nitroprodukte des Phenanthrenchinons übergeführt wird.

Monochlorphenanthron.

Nascirender Wasserstoff aus Eisen und Essigsäure, reducirt das Dichlorphenanthron, wobei successive die zwei Chloratome durch Wasserstoff ersetzt werden. Auch Zink und Salzsäure wirken ebenfalls reducirend ein, doch ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure für die Gewinnung der in reinem Zustande nur schwer darstellbaren Reduktionsprodukte, zweckmässiger. Um das Monochlorphenanthron darzustellen, hat sich folgendes Verfahren als das vortheilhafteste erwiesen: Reines Dichlorphenanthron wird in einem Becherglase mit Eisessig übergossen und auf dem Wasserbade bis zur nahezu vollständigen Lösung erwärmt. Hierauf wird in kleinen Portionen Eisenpulver eingetragen. Die Lösung nimmt anfangs eine braunrothe Farbe an, die später schmutzig grün wird. Sobald dies eingetreten, wird die heisse Lösung durch ein Faltenfilter in Wasser filtrirt, wobei das neugebildete Produkt in weissen Flocken sich abscheidet. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und nach dem Trocknen über Schwefelsäure, aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung werden grosse gelbliche Prismen erhalten, welche gepulvert und getrocknet, bei 122°—123° schmelzen und deren Elementaranalysen folgende Zahlen ergaben:

1) 0,1482 Grm. Subst. gaben 0,4005 Grm. CO_2 und 0,0568 Grm. H_2O.
2) 0,1545 „ „ „ 0,4152 „ „ „ 0,0594 „ „
3) 0,1821 „ „ „ 0,1121 „ AgCl oder 0,0277 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_9OCl$.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	73,52 %	73,68	73,81	—
H	3,93 „	4,25	4,27	—
Cl	15,53 „	—	—	15,21

Das Monochlorphenanthron ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, sowie Chloroform und anderen chlor- oder bromhaltigen Lösungsmitteln. Am besten wird es aus Eisessig umkrystallisirt, worin es am schwersten löslich ist. Die Ersetzung eines Chloratoms durch Wasserstoff hat zur Folge, dass das Monochlorprodukt relativ viel beständiger ist, als das Dichlorphenanthron. Von kaustischen Alkalien wird es beim Erwärmen ohne sich zu verändern gelöst. Alkoholisches Ammoniak verändert das Monochlorphenanthron auch beim längeren Kochen nicht.

Wird das Monochlorphenanthron mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. erwärmt, so bildet sich Nitrophenanthronchinon, welches schwer in Eisessig, leichter in Salpetersäure löslich ist, und aus dieser in orangegelben Blättchen krystallisirt. Es schmilzt constant bei 281°—282°. Die Analyse ergab:

0,2159 Grm. Subst. gaben 0,5260 Grm. CO_2 und 0,0603 Grm. H_2O.

	Berechn. für $C_{14}H_7NO_4$.	Gefunden.
C	66,40 %	66,42
H	2,77 „	3,08

Phenanthron.

Wie zu erwarten war, lässt sich auch das zweite Chloratom des Dichlorproduktes durch längere Einwirkung des Reductionsmittels mittelst Wasserstoff ersetzen. Es lässt sich dies jedoch nur bei vorsichtig ausgeführter Operation erreichen; denn, wenn während der Reduktion die Flüssigkeit sich zu stark erhitzt, so entstehen nur harzige Massen, aus welchen keine krystallinische Substanz mehr zu erhalten ist. Nach meinen Versuchen wird auch das zweite Chloratom am vortheilhaftesten dann durch Wasserstoff ersetzt, wenn das Dichlorphenanthron längere Zeit in eisessigsaurer Lösung, unter zeitweiligem Zusatz von Eisenpulver auf 100—110° erwärmt wird. Die noch heisse Lösung wird ebenso, wie

bei der Darstellung des Monochlorproduktes ins Wasser filtrirt. Der entstandene rosarothe Niederschlag wird auf dem Filter mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man krystallisirt auch hier zuerst aus heissem Eisessig um. Die beim Erkalten entstehende erste Krystallisation besteht in der Regel aus dem Gemenge beider Reduktionsprodukte. Man filtrirt davon ab und erhält bei langsamem Verdunsten der essigsauren Lösung über Kali mikroskopische Krystalle von braunrother Farbe, die schon ziemlich reines Phenanthron sind. Die Krystalle werden noch einmal aus Propyl- oder Butylbromid umkrystallisirt, in welchen Flüssigkeiten das chlorfreie Reduktionsprodukt ein wenig schwerer löslich als das Monochlorphenanthron ist. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich glänzende Täfelchen von braunrother Farbe ab, die von verschiedenen Darstellungen herrührend, constant im Capillarröhrchen bei 148—149° schmolzen. Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab folgende Zahlen:

0,1702 Grm. Subst. gaben 0,5375 Grm. CO_2 und 0,0826 Grm. H_2O.

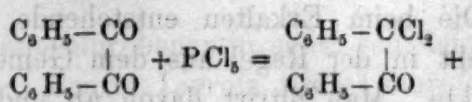
	Berechn. für $C_{14}H_{10}O$.	Gefunden.
C	86,14 %	86,59 %
H	5,15 „	5,39 „

Das Phenanthron ist leicht löslich in allen bei dem Monochlorprodukt angeführten Lösungsmitteln. Von fixen Alkalien wird es mit grüner Farbe gelöst und durch Säuren unverändert ausgefällt. Mit Alkalibisulfiten giebt es ebenso wie das Monochlorphenanthron keine Doppelverbindung. Auch phosphoresciren im Dunkeln alkalische Lösungen der beiden Reduktionsprodukte nicht mehr.

Da das Dichlorphenanthron in alkalischer Lösung sehr rasch in Phenanthrenchinon übergeht, so glaube ich, dass die Ursache der Phosphorescenz in der grossen Reaktionsfähigkeit der Ketonsauerstoffe des Phenanthrenchinons liegt. Dies ist bei dem Anthrachinon nicht der Fall, welches unter den gleichen Bedingungen weder phosphorescirt noch irgend wie durch Alkali verändert wird; während aus Phenanthrenchinon dabei leicht, wie oben gezeigt, Diphensäure entsteht.

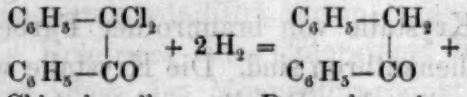
Die Entstehung des Dichlorphenanthrons aus Phenan-

threnchinon mittelst Phosphorpentachlorid und seine Reduktion zu Phenanthron ist ganz analog dem Verhalten des Benzils, gegenüber den gleichen Reagentien, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:



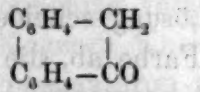
Benzil — Chlorobenzil

und

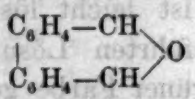


Chlorobenzil — Desoxybenzoin

und es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem Phenanthron die Strukturformel



zukommt. Da nun seine Eigenschaften durchweg verschieden sind von einer ihm isomeren Verbindung, welche Fr. R. Japp[1]) aus seinem Phenantroxylen-i-crotonsäureaether erhielt, so muss die von ihm erhaltene Verbindung eine andere Constitution haben. Wenn diesem Körper wirklich die Formel $C_{14}H_{10}O$ zukommt und sie nicht etwa verdoppelt werden sollte, so ist seine Constitution vielleicht folgende:



und es würde dieser Körper das Hydrür des von Gerichten und Schrötter[2]) angenommenen, hypothetischen Zwischenprodukts sein, welches aus den Spaltungskörpern des Codeins, Codäthylins und Morphins entstehen sollte, um in das Phenanthren überzugehen.

Die von mir erhaltenen Körper haben die Vermuthung bestätigt, dass durch Einführung der Chloratome in die Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons und die theilweise Ersetzung derselben durch Wasserstoffatome viel beständigere Körper erhalten werden können. Vorläufige Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass aus diesen Körpern weitere Deri-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 16, 280.
[2]) Das. 15, 2179.

vate leicht zu gewinnen sind. Zugleich und namentlich aber hat die Darstellung dieser Körper gezeigt, dass die Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons sich ungleich bei chemischen Reactionen erhalten.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor bei 200° auf das Chlorobenzil entsteht das Tolantetrachlorid. Die Ersetzung des zweiten Sauerstoffes in dem Dichlorphenanthron durch Cl_2 gelingt nicht. Oben wurde erwähnt, dass bei 165° das Dichlorphenanthron sich theilweise zersetzt und unter diesem Punkt liegende Temperaturen sind jedenfalls zu niedrig, damit Fünffach-Chlorphosphor auch auf die zweite Carbonylgruppe einwirke. Wenn nun die beiden Carbonylgruppen des Phenanthrenchinons sich anscheinend ungleichartig verhalten, so beweist dies nur, dass, um in dem zuerst entstandenen Dichlorphenanthron den zweiten Sauerstoff durch Cl_2 zu ersetzen, überschüssiges Pentachlorid und Erhitzen auf höhere Temperatur nicht günstig sind; was aber die Bildung eines Phenanthrenchinontetrachlorids unter geeigneteren Bedingungen nicht ausschliesst.

Phenanthrenchinon mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt löst sich darin allmählich auf, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt in weissen Nadeln ein chlor- und phosphorhaltiges Produkt aus, das aber sehr unbeständig ist und schon beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform sich zersetzt. Wird das Rohprodukt mit Wasser übergossen, so scheidet sich in braun gefärbten feinen Nadeln eine phosphorhaltige Säure aus, die behufs weiterer Reinigung am zweckmässigsten in wenig 90% Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt wird. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt das Ammoniaksalz in glänzendem sechsseitigen Tafeln aus, aus welchem durch Zersetzung mit Salzsäure die freie Säure in Form von weissen Nadeln erhalten werden kann. Ich habe dieselbe bis jetzt nicht weiter untersucht.

Bern, Nencki's Laboratorium.

Ueber ein viertes Monobromphenol;

von

F. Fittica.

Ungeachtet des Umstandes, dass neben den früher[1]) dargestellten isomeren Nitrobenzoësäuren im Jahre 1881 von mir zwei neue Mononitrophenole[2]) bereitet wurden, deren Existenz mit der Annahme der Kekulé'schen Benzolhypothese nicht wohl vereinbar ist, gewannen bis jetzt die Anhänger dieser Hypothese es nicht über sich, anders als in einer rein negirenden oder ignorirenden Weise den neuen Thatsachen gegenüber Stellung zu nehmen. Und Kekulé selbst, der bis jetzt eigene Untersuchungen gegen die meinen nicht vorgebracht hat, erklärt in seinem Lehrbuch[3]), ich hätte „durch eigenthümliche Kunstgriffe, die wesentlich darin bestanden, dass er (ich) alle von anderen Chemikern bewährt gefundenen Reinigungsmethoden auf das Sorgfältigste vermied", die neuen Nitrobenzoësäuren entdeckt.

So schwer dieser Vorwurf, wenn er von einem Manne herrührt, der als grosse Autorität auf dem Gebiete der Chemie der aromatischen Verbindungen gilt, auch wiegen mag, so muss jeder Vorurtheilsfreie nach wirklicher Durchsicht meiner Abhandlungen zur Ueberzeugung kommen, dass er in Wahrheit nicht zutrifft. Denn bekanntlich kann keine Schlussfolge richtig sein, wenn die Prämisse falsch ist und es ist die Behauptung der Anwendung „eigenthümlicher Kunstgriffe" u. s. w. eine solche, die bis jetzt von keiner Seite erwiesen wurde. Der Fortschritt der Wissenschaft hat stets Methoden gebracht, welche als Kunstgriffe erscheinen können. Niemand wird in Abrede stellen, dass cyansaures Ammon etwas anderes sei als Harnstoff, obschon der „Kunstgriff" der Darstellung des ersteren im einfachen Ausschliessen von Wasser besteht; man könnte also hiernach behaupten, dass cyansaures Ammon

---

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 184.

[2]) Das. [2] **24**, 1.

[3]) 1881, Band **2**, 304.

nicht existire. Nach der gewöhnlichen Methode mittelst Salzsäure in alkoholischer Lösung oder auch aus dem Silbersalz durch jodhaltiges Aethyljodid giebt Maleïnsäure[1]) nicht den ihr eigenthümlichen Aether, sondern den der Fumarsäure, während Maleïnsäureäther nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln entsteht u. s. w. Dies sind Thatsachen, welche unbestritten und den von mir aufgefundenen ganz analog sind.

Im Folgenden glaube ich aber neue Beweise erbracht zu haben, um die Existenz von chemisch reinen, nach der Benzolhypothese unmöglichen Benzolderivaten mit voller Zuversicht zu behaupten. Diesmal sind die Methoden der Darstellung auch weniger schwierig als früher und besondere „Kunstgriffe" der Behandlung nicht nöthig. Dass man also mit weniger Mühe sich von der Richtigkeit meiner Resultate wird überzeugen können, als früher möglich war, dürfte hiernach gewiss sein.

Die von mir dargestellten neuen Verbindungen sind ein viertes Monobromphenol und Derivate desselben. Bei den neuen Nitroderivaten des Benzols hätte man schliesslich, obschon eine solche Behauptung auf schwanken Füssen gestanden haben würde, behaupten können, es sei die Isomerie der Nitrobenzoësäuren, beziehungsw. Phenolderivate auf eine verschiedene Constitution der Nitrogruppe selbst zurückzuführen. Es musste mir daher daran liegen, entsprechende Derivate des Benzols darzustellen, in welchen über die Constitution der „Seitenketten" von vornherein nicht discutirt werden konnte. Solche Körper sind nun die Halogenderivate des Phenols, und habe ich mich deshalb, da nach sehr langwierigen eingehenden Versuchen die Darstellung eines neuen Jodphenols mir nicht gelang, in der Folge mit Glück bemüht, ein viertes Monobromphenol darzustellen. — Schon früher wurde übrigens die Existenz einer vierten Oxybenzoësäure[2]) von mir erwiesen.

In welcher Weise die bis jetzt vorliegenden Unter-

---

[1]) Jahresber. d. Chem. **1878**, S. 713; **1879**, S. 633.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **1878**, S. 1207.

suchungen über die „Gleichwerthigkeit“ der Benzolwasserstoffe oder die innere Anordnung der Atome im Benzolmolekül eine Kritik überhaupt vertragen, ist von mir früher[1]) bereits erörtert worden. Inzwischen sind mir neue Thatsachen zur Kenntniss gekommen, welche meine Anschauungen erhärten. Menschutkin[2]) führte bereits im Jahre 1877 gelegentlich seiner Untersuchungen über Esterbildung aus, dass aromatische Verbindungen sich einfach wie ungesättigte verhalten, also von einem besonders construirten „Kern“ nicht die Rede sein könne. Brühl[3]) kam in einer Abhandlung über „thermische und optische Eigenschaften flüssiger organischer Verbindungen“ znr Ueberzeugung, dass die sogenannte „Doppelbindung“ von Kohlenstoffatomen keine innigere, sondern im Gegentheil eine schwächere Anziehung der Atome gegenüber der einfachen Verkettung begreife; eine Erörterung, die in erster Linie die Constitution des Benzols nach den herrschenden Anschauungen in Frage stellen muss. Goldschmidt[4]) erkannte in einer Arbeit über die Einwirkung von „molekularem“ Silber auf Kohlenstoffchloride, dass die Affinitäten des Kohlenstoffs ungleichwerthig seien: Resultate, welche mit den Ergebnissen meiner Untersuchungen aufs Beste harmoniren.

Zu welchen Ungeheuerlichkeiten überhaupt die Aufrechterhaltung um jeden Preis der Benzolhypothese führen kann, haben uns noch neuerdings Schoonmaker und van Mater[5]) gelehrt. Weil die Bildung ihres isomeren flüssigen p-Dibrommononitrobenzols aus p-Dibrombenzol nicht mit der Hypothese in Einklang gebracht werden kann, so nehmen sie bei einer einfachen Nitrirung eine sogenannte Atomwanderung innerhalb des Moleküls an und bestimmen auch ganz genau (weil festes p-Dibrommononitrobenzol sich mit Schwefelsäure in das flüssige Isomere verwandelt), dass diese „Atomwanderung“ erst nach Einführung der Nitrogruppe vor sich

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 428 ff.; **24**, 2.
[2]) Jahresber. d. Chem. **1877**, S. 323.
[3]) Das. **1881**, S. 1108 ff.
[4]) Das. S. 375.
[5]) Das. S. 541.

gehen könne. Eine Hypothese mit derartigen gezwungenen Annahmen stützen zu wollen, kann ihr selbst unter keinen Umständen zweckdienlich sein.

Jeder Fortschritt der Wissenschaft pflegt in einer Vereinfachung der Grundanschauungen zu bestehn. So war es beim Verlassen der Ansichten über den Stein der Weisen, den Tartarus, das Alkahest, das Phlogiston und die Lebenskraft. Und so wird auch, wenn voraussichtlich die Annahme der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten in nicht zu langer Zeit völlig verlassen ist, hierin nicht eine Complicirung, sondern eine Vereinfachung der chemischen Vorstellungen erkannt werden.

Isomere Monobromphenole.

Hübner und Brenken[1]) waren die Ersten, welche ein krystallinisches Monobromphenol sowohl aus Phenol in Eisessiglösung mit Brom als aus β-Bromsalicylsäure darstellten. Den Schmelzpunkt desselben bestimmten sie zu 63° bis 64°, den Siedepunkt zu 235° bis 236°. Für dieses Produkt gaben Fittig und Mager[2]) den Siedepunkt 238° an, indem sie es mit einem Körper identificirten, welchen sie aus p-Bromnitrobenzol erhielten. Dadurch war zugleich im Sinne der Benzolhypothese dieses Bromphenol als ein Paraderivat charakterisirt, zumal es beim Schmelzen mit Kalihydrat in Resorcin (damals als Paradioxybenzol angesehen) überging. Körner[3]) stellte das gleiche (Para-) Bromphenol aus gewöhnlichem Nitroacetanilid dar und gab für dasselbe den Schmelzpunkt 66,4° an, während Fittig und Mager[4]) den früher gefundenen (64°) festhielten. Letztere[5]) beschrieben auch die Isomeren Ortho- uud Metabromphenol; ersteres als einen Körper vom Siedepunkt 194 bis 195°, der beim Abkühlen nicht erstarrt, letzteres vom Schmelzpunkt 32 bis 33° und dem Siedepunkt 236 bis 236,5°. Körner[6]) erhielt ferner

[1]) Jahresber. d. Chem. 1873, S. 409 f.
[2]) Das. 1874, S. 461.
[3]) Das. 1875, S. 336.
[4]) Das. S. 417.
[5]) Das. S. 416 u. 417.
[6]) Das. 1875, S. 335 u. 336.

aus p-Bromphenol ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 75,6°, aus o-Bromphenol ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 118,2° (von Laurent schon früher dargestellt), aus m-Bromphenol neben anderen Produkten ein bei 91,5° schmelzendes Monobromdinitrophenol. Ein Monobrommononitrophenol vom Schmelzpunkt 88°[1]) wurde gleichfalls aus p-Bromphenol von Körner[2]) dargestellt.

Sehr interessant und zur Beleuchtung meiner eigenen Versuche von Wichtigkeit ist die Thatsache, dass nach Fittig und Mager[3]) sämmtliche drei erwähnte Bromphenole durch Schmelzen mit Kalihydrat (neben etwas Brenzcatechin) hauptsächlich Resorcin (m-Dioxybenzol) geben. Es wird sich zeigen, dass auch das von mir dargestellte neue Isomere von diesem Verhalten keine Ausnahme macht.

Für die Darstellung eines vierten Monobromphenols habe ich anfänglich versucht, analog der Bereitung der früher[4]) von mir aufgefundenen neuen Nitroderivate der Benzoësäure und des Phenols, Bromäthyl auf Phenol einwirken zu lassen. Ich musste indess erfahren, dass eine solche Einwirkung zwar stattfand, aber von irgend einer praktischen Bedeutung nicht war. Sie verlief sehr träge. Besser gelang die Reaction, als ich Bromäthyl inmitten des Gemisches mit Phenol dadurch synthetisch bereitete, dass ich zur alkoholischen Lösung des letzteren nach Versetzen mit der entsprechenden Menge amorphen Phosphors, Brom hinzufügte. Endlich belehrte mich ein Zufall, dass der Zusatz von Phosphor nicht nur überflüssig, sondern unvortheilhaft sei.

Nach folgender Vorschrift habe ich daher anfangs das vierte Monobromphenol dargestellt, später indess den amorphen Phosphor aus dem sonst gleichen Gemisch fortgelassen.

Viertes Monobromphenol.

Zur Darstellung werden 10 Grm. Phenol in 10 Grm. absol. Alkohol aufgelöst, danach mit 3 Grm. amorphem Phosphor

[1]) Brunck, Jahresber. d. Chem. **1867**, S. 618.
[2]) Das. **1875**, S. 336.
[3]) Das. S. 416 f.
[4]) Dies. Journ. [2] **17**, 184; **24**, 1.

versetzt und nun unter Abkühlen mit kaltem Wasser durch ein trichterförmig erweitertes Haarröhrchen 17 Grm. Brom hinzugebracht. Ohne die Anwendung des Haarröhrchens erfolgt selbst bei tropfenweisem Eingiessen des Broms eine sehr heftige Reaction mit erheblicher Temperaturerhöhung, welche letztere die Bildung des neuen Körpers hintertreibt. Es ist zweckmässig, dafür zu sorgen, dass die Reactionstemperatur 20° nicht überschreitet, wobei ich indess bemerken muss, dass ich die Bildung eines isomeren bekannten Bromphenols selbst bei einer etwas erhöhten Temperatur niemals bemerkt habe. Nachdem ich längere Zeit nach dieser Methode gearbeitet hatte, vergass ich einmal den Phosphor hinzuzufügen, wodurch ich zu meiner Ueberraschung nicht geringere, sondern eine grössere Ausbeute an dem neuen Monobromphenol erhielt; in der Folge habe ich deshalb die obige Vorschrift, jedoch mit Ausschluss jeglichen Zusatzes von Phosphor eingehalten und auch, wie es sich als zweckmässig erwies, nur die angeführten geringen Mengen Substanz oder das Doppelte auf einmal in Arbeit genommen. Nach Vollendung der Operation giesst man wie üblich das Rohprodukt in Wasser, wäscht anfangs mit diesem das sich abscheidende Oel, sodann verdünntem kohlensaurem Natron, endlich wieder Wasser, trocknet und rectificirt. Hiernach wurden folgende Beobachtungen für die Destillate gemacht:

Bis 195° destillirte sehr wenig. Das zwischen 195 und 200° Siedende erstarrte wie das zwischen 205 und 210° Uebergehende in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz völlig. Diese Fractionen erwiesen sich indess als Gemische wie die folgenden: 200 bis 205°, 205 bis 225°, 225 bis 235°, von welchem nur die ersteren theilweise, die letzteren dagegen nicht erstarrten. Auch die Fractionen 235 bis 240° waren in der Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Ueber 240° hinaus destillirte nichts mehr, hingegen konnte aus den Kolbenrückstand durch Destillation mit Wasserdampf noch ein gelbliches dickes, bei niederer Temperatur allmählich krystallisirendes Oel gewonnen werden, ein fast reines Dibromphenol.

Aus den Fractionen 235 bis 238° und 238 bis 240°,

welche sich gegen Salpetersäure völlig gleich verhielten, gelang es durch wiederholte vorsichtige Rectification, und zwar zu kleinen Antheilen, das vierte Monobromphenol vom Siedepunkt 236 bis 238° abzuscheiden. Dasselbe kann im reinen Zustande nicht ohne Zersetzung destillirt und in grösseren Mengen nicht rectificirt werden. Bei einem Versuch, etwa 200 Grm. Rohproduct vom Siedepunkte 225 bis 240° zu fractioniren, wurde das Ganze total unter Entbindung grosser Mengen Bromwasserstoff und reichlicher Abscheidung von Kohle zersetzt. Das dagegen in kleinen Antheilen zwischen 236 und 238° überdestillirte Produkt gab folgende analytische Daten:

I. 0,2989 Grm. lieferten 0,32165 Grm. AgBr = 45,79 Proc. Br.

II. 0,3144 „ „ 0,4738 Grm. CO_2 = 41,10 Proc. C und 0,0966 Grm. H_2O = 3,41 Proc. H.

III. 0,3325 Grm. lieferten 0,5016 Grm. CO_2 = 41,14 Proc. C und 0,0946 Grm. H_2O = 3,16 Proc. H.

(Berechnung für $C_6H_4<^{OH}_{Br}$: C = 41,62 Proc., H = 2,89 Proc. und Br = 46,24 Proc.)

Hiernach ist der Körper wirklich ein Monobromphenol. Es muss hervorgehoben werden, dass seine Verbrennung nur schwierig von Statten geht, infolge dessen die Anwendung eines zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchens unthunlich ist. Man muss vielmehr die flüssige Substanz mit dem chromsauren Blei selbst sorgfältig mischen und später mit Sauerstoff verbrennen. Der Siedepunkt des neuen Bromphenols ist nach Obigem zwar der gleiche wie der des p-Bromphenols, von diesem unterscheidet es sich indess physikalisch schon dadurch, dass es nicht bei einer Temperatur von 10—12° zum Erstarren zu bringen ist, während p-Bromphenol ein fester, bei 64° schmelzender Körper ist. Es ist übrigens nichts Neues, dass chemisch verschiedene Körper gleiche Siedepunkte zeigen. Dies ist z. B. der Fall bei den isomeren Chlorphenylsenfölen[1]; und ein Beispiel gleicher Schmelzpunkte zweier Isomeren hat man an den Dinitrotoluidinen[2]. Die Siedepunkte von Meta- und Parabromphenol

[1]) Jahresber. d. Chem. f. 1879, S. 349; 1880, S. 627.

[2]) Das. 1880, S. 543.

(siehe oben) differiren übrigens nur um zwei Grade (236° und 238°); ein Unterschied, der nicht ins Gewicht fallen kann.

Im Folgenden werde ich indess das Verhalten des vierten Monobromphenols gegen Salpetersäure beschreiben, welches gegenüber demjenigen des p-Bromphenols (das hier zunächst in Frage kommt) sowohl als dem der anderen Isomeren total abweichend ist.

Nitroverbindungen des vierten Bromphenols.

Wie oben schon kurz erwähnt, erhielt Körner[1]) ein Monobrommononitrophenol aus p-Bromphenol, welches sich mit dem von Brunck[2]) durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol erhaltenen Körper identisch erwies. Es schmolz bei 88°. Aus demselben Bromphenol stellte Ersterer[3]) ausserdem bei Anwendnng von mehr Salpetersäure ein Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 75,6° dar. Aus dem von Hübner und Brenken[4]) gewonnenen (Para-) Bromphenol erhielten Armstrong und Prevost[5]) als Hauptprodukt ein Monobromdinitrophenol, das bei 78° schmolz und welches hiernach wohl als identisch[6]) mit dem obigen von Körner dargestellten betrachtet werden kann. Letzterer[7]) bereitete ausserdem aus m-Bromphenol ein isomeres Monobromdinitrophenol vom Schmelzpunkt 91,5°, welches er auch aus einem Dibromdinitrobenzol[8]) durch Einwirkung von Kalilauge erhielt. o-Bromphenol liefert nach Körner[9]) als einziges Produkt der Reaction mit Salpetersäure das schon früher von Laurent aus einem Dinitrophenol mit Brom gewonnene Bromdinitrophenol, für welches Körner den Schmelzpunkt 118,2° angiebt. Offenbar der

[1]) Jahresber. d. Chem. 1875, S. 336.
[2]) Das. 1867, S. 618.
[3]) Das. 1875, S. 336.
[4]) Das. 1873, S. 409 f.
[5]) Das. 1874, S. 461 f.
[6]) Nach einer anderen Mittheilung (Jahresber. d. Chem. f. 1875, S. 339) ist indess der Schmelzpunkt dieser beiden Körper gleich 85,6°.
[7]) Jahresber. d. Chem. f. 1875, S. 335.
[8]) Das. S. 340.
[9]) Das. S. 335.

gleiche Körper ist noch von anderen Forschern dargestellt und mit dem Schmelzpunkt 117°[1]), resp. 115°[2]) und 116°[3]) beschrieben worden.

Keins der obigen Nitroderivate entsteht, wenn man die Nitrirung des neuen Bromphenols nach der von Körner angewendeten Methode (in Eisessiglösung) vornimmt. Löst man 1 Thl. Bromphenol in etwa 3 Thln. Eisessig und tröpfelt diese Lösung auf Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht unter Abkühlen, so erhält man anfangs eine ölige Masse, welche nach dem Hinstellen an einen kühlen Ort allmählich erstarrt. Diese Verbindung ist eine Molekülverbindung; sie lässt sich zwar einmal zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiren, allein durch fortgesetztes Behandeln damit, namentlich bei längerem Kochen, zerlegt sie sich in verschiedene Produkte je nach Bedingungen, die ich nicht genauer verfolgt habe. Nach einmaligem vorsichtigem Umkrystallisiren aus warmen (nicht kochendem) Alkohol schmilzt sie bei 60° bis 65°. Bei der Verbrennung gab ein solches Produkt folgende Zahlen:

0,3516 Grm. lieferten 0,3782 Grm. CO_2 = 29,34 Proc. C und 0,0602 Grm. H_2O = 1,90 Proc. H.

Ein Körper der Formel

$$C_6H_3Br(NO_2)OH.C_6H_2Br(NO_2)_2OH$$

müsste 29,93% C und 1,45% H liefern. Obiges Produkt wäre hiernach eine Molekülverbindung von Monobromnitro- und -dinitrophenol. Trotz der etwas niedrigen Zahlen für Kohlenstoff und nur der einzigen Analyse muss ich jedoch die Existenz dieser Verbindung aufrecht halten, da, wie gesagt, die Reindarstellung derselben sehr misslich ist. Indessen gelang es mir, aus dieser auf zwei Wegen ein gut charakterisirtes Monobromdinitrophenol darzustellen, welches sich mit den oben erwähnten Körpern als isomer erwies.

Bringt man nämlich das Monobromnitro-dinitrophenol mit gelber Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht in der Wärme zusammen, so nitrirt sich die Verbindung weiter, indem sie sich dabei in zwei Mol. Monobromdinitrophenol spaltet.

---

[1]) Jahresber. d. Chem. f. 1874, S. 461 u. 467.

[2]) Das. 1873, S. 411.

[3]) Das. 1875, S. 427.

Dieses lässt sich aus dem Rohprodukt leicht durch Wasser abscheiden und aus Alkohol in gelben derben Prismen umkrystallisiren, die bei 108—110° schmelzen. In Wasser sind sie nicht, in Alkohol schwierig löslich. Andrerseits, und zwar einfacher, erhält man den gleichen Körper, wenn man die Molekülverbindung mit Barytwasser einige Zeit hindurch kocht, heiss filtrirt, und den Filterrückstand mit Salzsäure zersetzt. Die danach aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung zeigte den gleichen Schmelzpunkt (108—109°), das gleiche Ansehen und Verhalten.

I. 0,1976 Grm. gaben 0,2000 Grm. CO_2 = 27,60 Proc. C und 0,0309 Grm. H_2O = 1,73 Proc. H.

II. 0,2774 Grm. gaben 0,20025 Grm. AgBr = 30,71 Proc. Br.

(Berechnung für $C_6H_2Br(NO_2)_2OH$: C = 27,37 Proc., H = 1,14 Proc. und Br = 30,42 Proc.)

Einmal erhielt ich auch die nämliche Substanz (Schmelzpunkt 109—110°), als ich ein bei 238—240° siedendes Bromphenol in wenig Eisessig löste und danach mit gelber Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht im grossen Ueberschuss behandelte; allein von diesem Produkt habe ich keine Analyse ausgeführt.

Man hätte nun erwarten sollen, dass, wenn durch Barythydrat aus der oben erwähnten Molekülverbindung Monobromdinitrophenol sich abspalte, sich als zweites Produkt dieser Behandlung ein Monobrommononitrophenol in der Mutterlauge vom abgeschiedenen Dinitroprodukt vorfinden würde. Dies ist indess irrig; die letztere enthält eigenthümlicher Weise eine neue und zwar beständigere Molekülverbindung (Schmelzpunkt 68—70°) als die oben beschriebene. Sie besteht aus 2 Mol. Monobromnitro- und 1 Mol. Monobromdinitrophenol, besitzt also die Zusammensetzung $2C_6H_3Br(NO_2)OH . C_6H_2Br(NO_2)_2OH$. Man kann sie auf die Weise rein erhalten, dass man die erwähnte Mutterlauge mit Salzsäure fällt und die nach einigen Stunden sich absetzende gelbe amorphe, meist etwas schmierige Masse aus Alkohol (zweckmässig verdünntem) mehrfach unkrystallisirt. Dies kann ohne Veränderung ihres Schmelzpunktes geschehen. Die Verbindung erscheint danach in kleinen, sternförmig

vereinigten gelben Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt, welche die Haut, Papier u. s. w. intensiv gelb färben. Bei der Analyse gab sie folgende Resultate:

I. 0,2878 Grm. gaben 0,322 Grm. CO_2 = 30,51 Proc. C und 0,057 Grm. H_2O = 2,20 Proc. H.

II. 0,1948 Grm. gaben 0,2186 Grm. CO_2 = 30,61 Proc. CO_2 und 0,0392 Grm. H_2O = 2,23 Proc. H.

III. 0,1941 Grm. gaben 0,1548 Grm. AgBr = 33,94 Proc. Br.

(Berechnung für $2C_6H_3Br(NO_2)OH . C_6H_2Br(NO_2)_2OH$: C = 30,90 Proc., H = 1,57 Proc. und Br = 34,33 Proc.)

Die Wasserstoffbestimmung ist in beiden Fällen etwas zu hoch ausgefallen, doch liegt dies daran, dass die angewendeten Kupferspiralen nicht ganz frei von Wasserstoff waren, was sich nachträglich herausstellte.

Ausser diesen Verbindungen muss ich noch zweier Nitroverbindungen erwähnen, von denen ich die eine freilich nur ein einziges Mal, die zweite indess wiederholt erhielt. Erstere gab bei der Brombestimmung zwar gute Zahlen für ein Monobrommononitrophenol, doch glaube ich vielmehr, dass dieselbe eine Molekülverbindung vorstellte. Ich erhielt sie einmal beim Behandeln des vierten Bromphenols nach dem Auflösen in einem gleichen Volum Eisessig mit einem Salpetersäuregemisch aus gleichen Volumen der Säure von 1,4 und 1,2 spec. Gewicht. Sie schmolz innerhalb 5 Graden (zwischen 50 und 55°) und es zeigte sich, dass sie bei wiederholtem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt veränderte. Die zwischen 50 und 55° schmelzende Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3328 Grm. lieferten 0,2680 Grm. AgBr = 37,27 Proc. Brom.

(Berechnet für $C_6H_3Br(NO_2)OH$: Br = 36,70 Proc.)

In Rücksicht auf die Veränderlichkeit seines Schmelzpunktes muss ich jedoch daran zweifeln, dass dies Produkt eine einfache atomistische Verbindung gewesen ist. Ich habe mich deshalb auch nicht weiter bemüht, es wiederholt darzustellen.

Die zweite der oben erwähnten Nitroverbindungen ist bromfrei. Sie entsteht, wenn man durch ein Haarröhrchen das vierte Bromphenol ohne Verdünnung direct in gelbe Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht tropfen lässt, und zwar

unter heftiger Einwirkung. Nach der üblichen Reinigung erhält man eine Substanz von constantem Schmelzpunkt 118°, welche aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln krystallisirt, die Haut und Papier tief gelb färben. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, explodirt sie, so dass bei ihrer Analyse einmal eine Zertrümmerung der Verbrennungsröhre erfolgte. Die analytischen Zahlen (für C, H und N) zeigten indess, dass sie eine sehr complicirte Verbindung sei, welche wahrscheinlich 12 Atome Kohlenstoff enthält, aber als Molekülverbindung oder einfaches Derivat des Bromphenols nicht betrachtet werden kann. Von ihrer weiteren Untersuchung habe ich deshalb Abstand genommen.

Endlich muss ich mittheilen, dass das vierte Bromphenol ebenso wie die drei bekannten Isomeren (siehe weiter oben) bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat ein Gemenge von (hauptsächlich) Resorcin und wenig Brenzcatechin gibt. Das Rohprodukt zeigte zwar nur eine grüne Färbung mit Eisenchlorid, allein der grösste Theil desselben siedete gegen 270° (Siedepunkt des Resorcins) und dieser gab damit die bekannte Violettfärbung. Und obschon der gegen 270° siedende Antheil nach dem Erstarren und Abpressen zwischen 76 und 78° schmolz (Resorcin schmilzt bei 104°) und bei der Analyse leidliche Zahlen für ein Dioxybenzol gab, so glaube ich doch bis jetzt nicht, dass ich angesichts des Siedepunkts und des Verhaltens gegen Eisenchlorid ein isomeres Dioxybenzol in Händen gehabt habe.

Aus Vorstehendem geht also die Existenz eines neuen Monobromphenols, welche mit der Benzolhypothese absolut unvereinbar ist, aufs Deutlichste hervor. Namentlich ist ausserdem zu bemerken, dass die Neigung dieses Derivats zur Bildung von Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen genau so hervortritt, wie es bei den neuen Nitrobenzoësäuren[1]), sowie dem vierten Nitrophenol[2]) der Fall ist. Es scheint hiernach diese Neigung eine allgemeine

---

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 219.
[2]) Das. [2] **24**, 5.

Eigenschaft jener Verbindungen zu sein, welche nach meiner Hypothese[1]), die auf der Annahme ungleich fungirender Benzolwasserstoffe fusst, unsymmetrisch constituirt sind. Von einer directen Umwandlung meines neuen Bromphenols in eins der bekannten habe ich übrigens bis jetzt nichts beobachtet, doch wird voraussichtlich eine solche bewirkt werden können. Jedenfalls ist gegenüber den Isomeren die leichte Zersetzbarkeit durch Destillation hervorzuheben, welcher das vierte Bromphenol ausgesetzt ist.

Zur Kenntniss der Molekülverbindungen sei noch bemerkt, dass auch α- und β-Dinitro-p-xylol[2]) zu einer Verbindung mit einheitlichem Schmelzpunkt zusammen krystallisiren, sowie dass gleichfalls eine Verbindung von Butyl- und Crotonylalkohol[3]) existirt, welche einen einheitlichen Siedepunkt zeigt. Offenbar wird die Untersuchung solcher Verbindungen, namentlich aromatischer Körper, für die Läuterung unserer theoretischen Anschauungen von grosser Bedeutung sein.

Marburg, Juli 1883.

Ueber polymeres Trichloracetonitril;

von

A. Weddige.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wird ein Molekül polymerer Cyankohlensäureäthyläther $CN\,CO_2\,C_2H_5$[4]) mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erhitzt, so erhält man neben Phosphoroxychlorid ein dickflüssiges gelbbraunes Oel, welches nach seinen Reactionen als das Chlorid der p-Cyankohlensäure $CN\,CO\,Cl$ anzusehen ist, dessen Reindarstellung jedoch bis jetzt nicht gelingen wollte. Erhitzt man dieses rohe

[1]) Dies. Journ. [2] **17**, 428.
[2]) Jahresber. d. Chem. f. **1881**, S. 399.
[3]) Das. S. 596.
[4]) Dies. Journ. [2] **10**, 208.

Chlorid mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 155° bis 160°, so entsteht als Hauptprodukt eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Trichloracetonitrils $CNCCl_3$ jedoch von demselben durchaus abweichende Eigenschaften besitzt, und daher als ein Polymeres desselben anzusprechen ist. Zu seiner Darstellung wird der Rohrinhalt in Wasser gegossen, und das ungelöst bleibende Oel mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht zunächst ein nicht erstarrendes Produkt, dann das feste Nitril über, welches durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol direct rein erhalten wird.

0,5257 Grm. Substanz gaben 0,3186 Grm. CO_2.
0,4000 „ „ „ 1,1597 „ AgCl.
0,3600 „ „ „ bei 17° u. 749 Mm. 31,4 Ccm. N.

	Berechnet.	Gefunden.
C	16,61	16,46
N	9,68	9,97
Cl	73,71	73,43
	100,00	99,86

Das Nitril krystallisirt aus siedendem Alkohol in grossen Blättern oder Prismen, welche bei 91°—92° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem und kaltem Alkohol, in Aether und Benzol. Dasselbe scheint sehr reactionsfähig zu sein. Bereits beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird es unter Verlust von Chlor in eine schön krystallisirende, bei 165° schmelzende Substanz umgewandelt, welcher nach der Analyse die Formel $C_6N_5Cl_7H_4$, vielleicht $C_6N_3Cl_7(NH_2)_2$ zukommt. Durch Erhitzen mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr entsteht ein anderes, ebenfalls chlorhaltiges Produkt, welches schwach basische Eigenschaften besitzt. Ich beabsichtige das Nitril ausführlich zu bearbeiten, und bemerke, dass ich ebenfalls damit beschäftigt bin, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die substituirten Amide der p-Cyankohlensäure und auf polymeres Acetylcyanür zu untersuchen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1883.

Ueber Phenyloxyacet-Imidoäther und -Amidin.

Vorläufige Mittheilung von **C. Beyer.**

Als Pinner und Klein bei dem Studium der von ihnen unlängst entdeckten Reaction der Umwandlung der Nitrile in Imidoäther, der Aether hypothetischer Imidosäuren $RC(NH)OH$, auch das Chloral- und Butylchloralcyanhydrat in den Kreis der Untersuchung zogen, stiessen sie infolge von störenden sekundären Erscheinungen auf Schwierigkeiten.

Es war daher interessant zu untersuchen, wie sich die Cyanhydrine einfacher Aldelhyde und Ketone, der gedachten Reaction unterworfen, verhalten werden. Nach vorheriger Verständigung mit Herrn Prof. Pinner habe ich zunächst das Cyanhydrin des Benzaldehyds zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, deren bisherige Resultate ich hier in aller Kürze mittheile.

Ein Molekül des Cyanhydrins, nach Urech's Methode, bei welcher nascirende Blausäure angewendet wird, dargestellt, wurde in Aether gelöst, ein Molekül Alkohol zugesetzt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet.

Dadurch entsteht die salzsaure Verbindung des Phenyloxyacetimidoäthers zufolge der Gleichung:

$$C_6H_5CH.OH.CN + C_2H_5OH + HCl = C_6H_5CH.OHC(NH)OC_2H_5.HCl.$$

Dieser Körper, Nädelchen von 121° Schmelzpunkt, wird durch Wasser im Sinne folgender Gleichung in Mandelsäureäthyläther und Chlorammonium zersetzt:

$$C_6H_5CH.OHC(NH)OC_2H_5.HCl + H_2O = C_6H_5CH.OH.COOC_2H_5 + NH_4Cl.$$

Der Mandelsäureäther ist ein schweres, farbloses, schwach nach Jasmin riechendes Oel, welches bei 253°—255° siedet und erst in einer Kältemischung zur Krystallmasse erstarrt.[1]) Gegenwärtig bin ich mit Versuchen beschäftigt, aus diesem Aether Nitro- und Amidomandelsäure zu gewinnen.

Durch Hitze zerfällt jener salzsaure Imidoäther in Chloräthyl und Mandelsäureamid.

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl = C_6H_5CH.OHCONH_2 + C_2H_5Cl.$$

Das Mandelsäureamid fand ich in Uebereinstimmung mit Zinin in rhombischen Täfelchen von 132° Schmelzpunkt (Zinin 131°) krystallisirend. Tiemann giebt als Schmelzpunkt 190° und Nädelchen als Krystallform an. Die hieraus erhaltene Mandelsäure schmolz bei 118° (nach Claisen 117°—118°).

---

[1]) S. die entgegengesetzten Angaben von Luginin u. Naquet, Ann. Chem. Pharm. **139**, 300.

Mittelst Kalilauge und Ausschütteln mit Aether lässt sich aus der salzsauren Verbindung der freie Imidoäther

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5$$

darstellen. Derselbe krystallisirt aus Ligroin in feinen Nädelchen, schmilzt bei 71°—72°.

Durch alkoholisches Ammoniak entsteht aus dem salzsauren Imidoäther Phenyloxyacetamidin:

$$C_6H_5CH.OH.C(NH)OC_2H_5.HCl + NH_3 = C_6H_5CH.OH.C(NH)NH_2.HCl + C_2H_5OH,$$

aus Wasser in schönen Prismen krystallisirend und bei 213°—214° schmelzend.

Aus dieser salzsauren Verbindung lässt sich das freie Amidin isoliren. Dasselbe schmilzt im rohen Zustande — ein passendes Lösungsmittel wurde noch nicht gefunden — bei 110°. Aus Aether, in dem es wenig löslich ist, krystallisirt es in stellenweise gelb gefärbten Nadeln von stark alkalischer Reaction.

Die Untersuchung wird fortgesetzt; ich hoffe, meine Resultate bald ausführlich mittheilen zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium; August 1883.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid.

Vorläufige Mittheilung von **E. Kauder.**

Die Vermuthung liegt nahe, dass das Succinylchlorid, ebenso wie einige andere Säurechloride, mit Fünffach-Chlorphosphor unter Druck und bei hoher Temperatur ein Chlorid vielleicht von der Zusammensetzung $C_2H_4\begin{matrix}CCl_3\\CCl_3\end{matrix}$ bilden werde; 1 Theil Succinylchlorid wurde daher mit einem Ueberschuss von PCl_5 (3 Theilen) in Röhren eingeschlossen und auf 230° erhitzt. Nachdem diese Operation beendet war, hatte sich nur wenig Fünffach-Chlorphosphor ausgeschieden; die Flüssigkeit war heller geworden, und beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck durch die entstandene Salzsäure. Es hatte daher der Fünffach-Chlorphosphor jedenfalls nicht blos in dem erwarteten Sinne (nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + 2PCl_5 = C_2H_4\begin{matrix}CCl_3\\CCl_3\end{matrix} + 2POCl_3)$$

sondern auch chlorirend eingewirkt, eine Annahme, die sich später bestätigte. Der Röhreninhalt wurde in eine Retorte gebracht und abdestillirt. Die Flüssigkeit begann bei 90° zu

sieden, dann stieg das Thermometer langsam bis 110° und von da rasch bis 215°, bei welcher Temperatur so gut wie alles überging; bei 140° wurde die Vorlage gewechselt. Die erste Fraction löste sich in Wasser vollständig, die zweite dagegen liess beim Eintragen in Wasser ein Oel zu Boden sinken, das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig war, und so rein erhalten werden konnte. Mit Chlorcalcium getrocknet, stellt es eine farblose, wasserklare Flüssigkeit dar, von scharfem, an Säurechloride erinnernden Geruch, welche bei niederer Temperatur zu grossen strahligen Blättern erstarrt und zwischen 199° und 215° unzersetzt siedet. Spec. Gewicht = 1,694. Die Analysen führten auf die Zusammensetzung C_4Cl_6O.

Mit concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler längere Zeit auf sehr hohe Temperatur erhitzt, verschwindet dieses Chlorid unter Salzsäureentwicklung, beim Erkalten scheiden sich aus der Schwefelsäure grosse tafelförmige weisse Blätter ab. Die ganze Masse wurde in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether filtrirt und abgedunstet. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit schied, in heisses Wasser eingetragen, noch etwas unzersetztes Chlorid ab. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, sie hinterliess nach dem Eindampfen eine weisse Masse, die stark hygroskopisch ist. Sie wurde nach Möglichkeit von dem mechanisch anhaftenden Wasser durch Abpressen befreit und dann erwärmt. Dabei wurde beobachtet, dass nach dem Schmelzen weisse Krystallblättchen sublimirten, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzen und die nach mehrmaliger Sublimation vollständig rein sind. Diese Blättchen sind nicht mehr hygroskopisch, sie lösen sich schwer, aber schliesslich vollständig in Wasser. Dampft man die Lösung ein, so erhält man dieselbe hygroskopische Masse wie zuvor.

Der als Säureanhydrid zu betrachtende Körper hat den Schmelzpunkt 119,5° und ist chlorhaltig. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_4Cl_2O_3$, vielleicht ist derselbe das noch unbekannte Dichlormaleïnanhydrid $C_2Cl_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$.

Die weitere Untersuchung der durch verschiedene Reactionen des Chlorides entstehenden Körper, ebenso wie die Untersuchung der Endprodukte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure und Citronensäure (welch' letztere, wie ich gefunden, ebenfalls ein durch Wasser nicht zersetzbares Oel giebt, das gegen 270° siedet) möchte ich mir hierdurch vorbehalten.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1883.

Ueber die Produkte der trocknen Destillation von Paraoxybenzoësäure;

von

Arthur Klepl.

Die Paraoxybenzoësäure wurde vor 20 Jahren im Kolbe'schen Laboratorium (in Marburg) gleichzeitig und von einander unabhängig von Constantin Saytzeff[1]) und von Georg Fischer[2]) entdeckt, von ersterem aus Anissäure gewonnen, von letzterem aus der von ihm auch entdeckten und „Paranitrobenzoësäure" genannten Verbindung. Beide beobachteten, dass die Paraoxybenzoësäure in der Hitze schmilzt und in Phenol und Kohlensäure zerfällt.

Später haben Hlasiwetz und Barth die Paraoxybenzoësäure trocken destillirt.[3]) Sie erhielten einen braunen, geblähten Rückstand, welchen sie nicht näher untersuchten, im Destillat Phenol, Paraoxybenzoësäure und eine in heissem Wasser schwer lösliche Substanz, welche ohne Zweifel die unten beschriebene Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure gewesen ist.

Schliesslich stellte Hartmann[4]) durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf paraoxybenzoësaures Ammon, sowie auch auf Paraoxybenzoësäure selbst, einen Körper dar, welcher unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln war, aber, mit concentrirter Kalilauge gekocht, paraoxybenzoësaures Kali bildete. Er vermuthete, dass dies ein Anhydrid der Paraoxybenzoësäure sei, gewann aber durch seine Analysen keinen Aufschluss über die Zusammensetzung desselben. Desgleichen erhielt Baumann[5]), als er paraoxybenzoëäther-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **127**, 129.

[2]) Das. **127**, 137. Beide Abhandlungen finden sich auch in: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg, und die darin ausgeführten chemischen Untersuchungen" (Braunschweig, Frdr. Vieweg u. Sohn), Seite 415 u. 421.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **134**, 275.

[4]) Dies. Journ. [2] **16**, 49.

[5]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1916.

schwefelsaures Kali über 250° erhitzte, neben schwefelsaurem Kali eine gelbe Substanz, welche er für ein Anhydrid der Paraoxybenzoësäure hielt, ohne sie eingehender zu prüfen.

Vorliegende Arbeit entsprang der Absicht, zu untersuchen, ob bei der Destillation von Paraoxybenzoësäure eine glatte Zersetzung in Phenol und Kohlensäure stattfindet, beziehentlich, welches die ausserdem bei diesem Vorgange auftretenden Produkte sind. Verfasser hat schon früher mitgetheilt[1]), dass hierbei nur die eine Hälfte der Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure, die andere in Anhydrid und Wasser zerfällt.

Herr Prof. Kolbe hatte die Güte, mir mehrere Kilo von der, in der Fabrik des Herrn Dr. v. Heyden dargestellten, schon ziemlich reinen Paraoxybenzoësäure zur Verfügung zu stellen, so dass ich in den Stand gesetzt war, den Verlauf jenes Vorganges in seinen Einzelnheiten einer gründlichen, experimentellen Untersuchung zu unterwerfen.

Erwärmt man chemisch reine Paraoxybenzoësäure im Metallbade, so schmilzt sie zu einer nur wenig gelb gefärbten Flüssigkeit, welche erst über 300° anfängt, Kohlensäure zu entwickeln. Sie scheint dann zu kochen. Phenol und Wasser destilliren ab. Das entweichende Gas wird bis zu Ende der Operation von Kalilauge vollständig absorbirt. Die kochende Säure trübt sich plötzlich. Eine weissliche Flüssigkeit beginnt, sich auf dem Boden der Retorte anzusammeln und nimmt mehr und mehr an Volum zu. Man lässt während dem die Temperatur des Metallbades allmählich bis gegen 350° steigen. Dann erstarrt schliesslich der Retorteninhalt zu einer gelblich weissen, amorphen, blasigen Masse, welche dem Salicylid und dem Glykolid höchst ähnlich ist, und welche ich daher Paraoxybenzid nennen will.

I. Paraoxybenzid: $C_7H_4O_2$.

Der auf die eben beschriebene Weise erhaltene Rückstand wird fein zerrieben und mit absolutem Alkohol aus-

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 525.

gekocht, bis dieser bei reichlicher Verdünnung mit Wasser sich kaum noch trübt. Das nun reine Paraoxybenzid trocknet man bei 150°.

Die Analyse des so erhaltenen Pulvers gab folgende, unter 1. angeführte Zahlen:

1) 0,2165 Grm. gaben 0,5540 Grm. CO_2 und 0,0740 Grm. H_2O.
2) 0,2320 „ „ 0,5960 „ „ „ 0,0785 „ „

	Berechnet für $C_7H_4O_2$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 70,00 %	69,84	70,10
H	= 3,33 „	3,79	3,75

Da das Paraoxybenzid weder schmilzt, noch unverändert in Lösung gebracht und so krystallisirt erhalten werden kann, so wurde folgender Weg eingeschlagen, um nachzuweisen, dass die Substanz ein chemisches Individuum und nicht etwa ein Gemenge ist. 50 Grm. davon wurden mit starkem Barytwasser gekocht und 20 Grm. dadurch zerstört. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser und heisser Salzsäure bis zur Entfernung allen Baryts ausgewaschen, getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen und abermals scharf getrocknet. Die Analyse gab die unter 2. angeführten Zahlen, welche mit den zuerst erhaltenen übereinstimmen, so dass man Ursache hat, das Paraoxybenzid als einheitliche Substanz anzusehen.

Um Paraoxybenzid in grösserer Menge darzustellen, trocknet man die durch Umkrystallisiren gereinigte Paraoxybenzoësäure auf dem Wasserbade zur Entfernung des Krystallwassers und destillirt in Portionen von 100—200 Grm., zweckmässig in geräumigen Kochflaschen mit seitlich gebogenem, weiten Halse. Die Erwärmung geschieht am besten über einem Gasofen in dem aufsteigenden, heissen Luftstrome, mit der Vorsicht, dass der Kolben mindestens drei Finger breit über die Flammen zu stehen kommt. Die nicht absolut reine Paraoxybenzoësäure beginnt schon bei 220° sich zu zersetzen und bei 260° ist die Kohlensäureentwicklung in vollem Gange, ohne dass, was nur bei ungenügend gereinigter Paraoxybenzoësäure geschieht, ein Aufschäumen stattfindet. Die Temperatur steigt nun allmählich bis über 300°.

Das Destillat condensirt man in einer vorgelegten, weiten Glasröhre, deren unteres Ende in einem Becherglase steht, und behandelt es weiter, wie im III. Abschnitt dieser Abhandlung angegeben ist. Nach beendeter Destillation zerschlägt man die Kochflaschen, zerreibt und siebt gleichmässig fein die darin enthaltenen Kuchen, zieht das Pulver mit heissem, absolutem Alkohol bis zu dem oben bezeichneten Punkte aus und trocknet scharf. Man erhält so etwa 33 % der angewandten Paraoxybenzoësäure an reinem Paraoxybenzid.

Dasselbe ist ein weisses, amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Es schmilzt nicht, zersetzt sich unter Verkohlung über 350°. Im Probirröhrchen rasch erhitzt, giebt es zum Husten reizende Dämpfe aus.

Durch concentrirte, kochende Kalilauge wird es vollständig in Paraoxybenzoësäure übergeführt, von Natronlauge schwieriger, von Ammoniak und kohlensaurem Natron kaum angegriffen. Wird es in kochendem Alkohol zwei Tage lang mit Salzsäuregas behandelt, so erleidet es keine Veränderung. Auch kochende verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Erhitzt man es damit im Einschmelzrohr auf 200°, so zerfällt es glatt in Kohlensäure und Phenol. Bei etwas niederer Temperatur und kurzer Einwirkung findet man zuweilen noch Krystalle von Paraoxybenzoësäure. Diese entsteht also zuerst unter Aufnahme von Wasser,

$$C_7H_4O_2 + H_2O = C_7H_6O_3,$$

dann spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.[1])

Paraoxybenzoësulfonsäure: $C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ COOH \\ SO_2OH \end{matrix}\right\}OH.$

Erwärmt man Paraoxybenzid mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich unter Bildung derselben Paraoxybenzoësulfonsäure, welche auch aus Paraoxybenzoësäure selbst durch gleiche Behandlung entsteht. Man trägt in fünf Theile warmer Schwefelsäure einen Theil Paraoxybenzid, beziehentlich entwässerte Paraoxybenzoësäure,

[1]) Graebe, Ann. Chem. Pharm. 139, 143.

ein und digerirt den dicken Brei auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe davon in Wasser löst. Fügt man nun unter Umschütteln Wasser so lange hinzu, bis alles gelöst ist, so krystallisirt beim Erkalten die Paraoxybenzoësulfonsäure in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln.[1])

Man saugt den grössten Theil der Schwefelsäure ab, löst, um das Barytsalz darzustellen, den Rückstand in viel heissem Wasser, neutralisirt mit Baryt und filtrirt heiss. Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten aus, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, und setzt sich daraus in farblosen, stark glänzenden, schräg abgeschnittenen Prismen ab. Es hat die Zusammensetzung:

$$(C_6H_3)_2\left\{\begin{matrix}(SO_3)_2\,Ba\\(CO_2)_2\,Ba\end{matrix}\right\}(OH)_2 + 8H_2O.$$

Sieben Moleküle Wasser entweichen daraus leicht bei 120°—130°, das achte noch nicht bei 190°, wo das Salz sich schon zu zersetzen beginnt. Von den folgenden beiden Analysen wurde die erste mit dem aus Paraoxybenzid, die zweite mit dem aus Paraoxybenzoësäure dargestellten Barytsalz der Sulfonsäure ausgeführt.

1) 1,4050 Grm. verloren bei 160°—170° 0,2100 Grm. Wasser.
2) 3,8390 „ „ „ 120°—130° 0,5685 „ „
„ 160°—170° 0,5735 „ „
1) 0,7710 Grm. gaben 0,4275 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,5745 „ „ 0,3145 „ „

	Berechnet	Gefunden.	
für $C_{14}H_8S_2O_{12}Ba_2 + 8$ aq.		1.	2.
H_2O für 7 Mol.	= 14,82 %	14,95	14,81 14,94
Ba	= 32,24 „	32,25	32,18

Aus dem Barytsalz wird das Silbersalz durch Zersetzung mit schwefelsaurem Silber erhalten. Es krystallisirt aus dem eingedampften Filtrat in undeutlichen, derben, etwas gebräunten Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten.

[1]) Auch die Oxybenzoësäure und Salicylsäure werden schon durch englische Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt. Die Oxybenzoësäure bildet, wie die Paraverbindung, ein sehr schwer lösliches, saures Kalisalz, welches in gut ausgebildeten, sechseckigen Blättchen ausfällt.

Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes:

0,4045 Grm. gaben 0,2020 Grm. Ag.

Berechn. für $C_7H_4SO_6Ag_2$.	Gefunden.
Ag = 50,00 %	49,94

Es ist also Paraoxybenzoësulfonsäure durch unmittelbare Vereinigung von Schwefelsäure mit Paraoxybenzid, gemäss folgender Gleichung entstanden:

$$C_7H_4O_2 + SO_4H_2 = C_7H_6SO_6.$$

Als eine für die Paraoxybenzoësulfonsäure charakteristische Reaction erkannte ich die Bildung eines in kaltem Wasser noch schwerer, als cremor tartari, löslichen, sauren Kalisalzes, welches sehr gut dazu dienen kann, die Sulfonsäure von Schwefelsäure zu befreien. Man löst zu diesem Zwecke ohne weiteres den, nach der Einwirkung von Schwefelsäure auf Paraoxybenzoësäure erhaltenen Brei in dem zehnfachen Volum Wasser und fügt so lange starke Kalilauge hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, wobei die Flüssigkeit stark sauer bleiben muss. Man lässt mehrere Stunden zur Abkühlung und völligen Ausscheidung des Salzes stehen. Dann wird die verdünnte Schwefelsäure abfiltrirt, und das Salz aus heissem Wasser, worin es ziemlich löslich ist, umkrystallisirt. Aus einer zweihundertfach verdünnten Lösung der Paraoxybenzoësulfonsäure entsteht durch Zusatz von Schwefelsäure und etwas Kalilauge bald eine Trübung, dann eine Ausscheidung des Kalisalzes in Krystallen. Man erhält so die Paraoxybenzoësulfonsäure leicht in der handlichen Form eines Kalisalzes, welches unmittelbar dazu dienen kann, daraus durch Schmelzen mit Kali Protocatechusäure darzustellen. Suspendirt man es in Wasser und fügt so viel Kalilauge hinzu, als zur Lösung erforderlich ist, so erhält man das neutrale Salz, welches mit den Chloriden der Erdmetalle oder schweren Metalle deren paraoxybenzoësulfonsaure Salze als krystallinische Ausscheidungen liefert.

Das saure paraoxybenzoësulfonsaure Kali krystallisirt aus einer dünnen, warmen, wässrigen Lösung in quadratischen Prismen und Tafeln, bei grosser Verdünnung in rechteckigen, quer gerieften Blättchen.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

1,3590 Grm. gaben bei 150° 0,0880 Grm. Wasser ab.
0,6085 „ des wasserfreien Salzes gaben 0,2045 Grm. K_2SO_4.

Berechn. für $C_7H_5SO_6K+H_2O$.		Gefunden.
H_2O	= 6,57 %	6,48
K	= 14,23 „	14,08

Die aus Paraoxybenzid, wie aus Paraoxybenzoësäure dargestellten Sulfonsäuren liefern beide dasselbe charakteristische Kalisalz. Auch werden beide, sowie ihre Salze, durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt, durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge nicht verändert, durch Schmelzen mit Aetzkali aber in Protocatechusäure übergeführt, welche in Nadeln aus Wasser krystallisirt, in Benzol unlöslich ist, mit Eisenchlorid, gewöhnlicher und ammoniakalischer Silberlösung und Bleizucker die charakteristischen Reactionen zeigt und gegen 197° schmilzt.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Paraoxybenzoësäure dargestellte Paraoxybenzoësulfonsäure zeigt die gleiche Reaction mit Eisenchlorid und giebt mit Aetzkali geschmolzen auch Protocatechusäure.[1]) Jedoch finden nach der citirten Abhandlung einige kleine Differenzen statt, so dass die Identität beider Säuren noch nachzuweisen bleibt.

Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\begin{cases} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{cases}OC_6H_5.$$

Wird Paraoxybenzid in einer Retorte über freiem Feuer rasch erhitzt, so verkohlt es fast vollkommen, und nur wenig unreines Phenol geht über. Ein ziemlich einheitliches, krystallisirbares Destillat erhält man dagegen auf folgende Weise. Man bringt in eine Retorte von 50 Ccm. Inhalt 20 Grm. Paraoxybenzid und leitet durch das Pulver vermittelst einer schwer schmelzbaren, von einer Metallhülse umgebenen Röhre einen langsamen Strom von Kohlensäure. Dann taucht man die Retorte in ein Metallbad und macht die Metallhülse rothglühend. Die durchstreichende Kohlensäure wird hier-

[1]) Kölle, Ann. Chem. Pharm. 164, 154.

durch auf 170°—200° vorgewärmt. Bis 350° bleibt das Paraoxybenzid fast unverändert. Während die Temperatur des Metallbades sehr langsam auf 400° gesteigert wird, bilden sich in der Retorte Dämpfe, welche im Halse zu einer weichen, weissen Masse erstarren. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Man sammelt eine Anzahl so gewonnener Destillate, krystallisirt einmal aus absolutem Alkohol, wodurch das Oel entfernt wird, dann aus Eisessig, um eine geringe Menge in kaltem Eisessig schwer löslicher Substanz zu entfernen. Man versetzt die Eisessiglösung mit viel Wasser und krystallisirt den flockigen Niederschlag aus 30proc. Alkohol um. Man erhält so weisse, fettglänzende Schüppchen, welche bei 73° bis 78° schmelzen, in hoher Temperatur, ohne zu sieden, sich unverändert verflüchtigen und dabei angenehm nach Phenyläther riechen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:

1) 0,2170 Grm. gaben 0,6250 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O.
2) 0,2960 „ „ 0,8510 „ „ „ 0,1325 „ „

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 78,62 %	78,60	78,44
H	= 4,83 „	5,10	4,97

Folgende Versuche lassen die Substanz als Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther: $C_6\begin{cases} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{cases}OC_6H_5$ erkennen.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird sie in Phenol und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$ gespalten. Versucht man jene Substanz zu ätherificiren, so wird Phenol abgespalten und ein flüssiger Aethyläther gebildet, aus welchem durch Verseifen mit Kalilauge, Ansäuern, Extrahiren mit Aether wiederum die Säure $C_{13}H_{10}O_3$ gewonnen wird. Diese erhält man aus Chloroform in sargähnlichen Prismen gut krystallisirt, welche auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 159,5° schmelzen.

Analyse der bei 120° getrockneten Säure:

0,3465 Grm. gaben 0,9250 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{13}H_{10}O_3$.		Gefunden.
C	= 72,89 %	72,81
H	= 4,67 „	4,82

Diese Säure bildet einen flüssigen Aethyläther und mit Alkalien gut krystallisirende Salze. Durch anhaltendes Kochen mit Essigsäureanhydrid wird sie nur schwer und theilweise in ein gemischtes Säureanhydrid übergeführt, welches aus Weingeist in Nadeln von 88° Schmelzpunkt krystallisirt und durch Kochen mit Natronlauge wieder in die Säure zurückverwandelt wird. Aus den Mutterlaugen erhält man unveränderte Säure vom Schmelzpunkt 159°.

Schmilzt man einen Theil dieser Säure mit vier Theilen krystallisirtem Aetzbaryt und erhitzt mässig unter Umrühren, bis alles Krystallwasser verjagt ist, bringt dann schnell das innige Gemenge in eine Retorte und erhitzt im Metallbade auf 350°, so destillirt ein farbloses, öliges, stark lichtbrechendes Liquidum über, welches chemisch reiner Phenyläther ist. In Kältemischung krystallisirt er in langen Nadeln, welche bei 27°—28° schmelzen und den charakteristischen Geruch nach Geranium besitzen. Der geschmolzene Phenyläther krystallisirt auch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit einem Phenylätherkrystall in besonders schönen, langen, breiten, vierseitigen Prismen. Löst man ihn in wenig Schwefelkohlenstoff und lässt unter Abkühlung Brom hinzutropfen, so erstarrt bald das Ganze. Durch Umkrystallisiren aus 90grädigem Alkohol erhält man den Dibromphenyläther in schönen Krystallblättern vom Schmelzpunkt 59°.[1])

Analyse der bei 30° getrockneten Substanz:

0,2640 Grm. gaben 0,3015 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_8Br_2O$.		Gefunden.
Br	= 48,78 %	48,60

Der nach der Destillation hinterbliebene Rückstand

[1]) Hoffmeister, Ann. Chem. Pharm. 159, 200. — Merz und Weith, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 189.

braust mit Säuren stark auf. Es hat also eine Spaltung der Säure $C_{13}H_{10}O_3$ in Kohlensäure und Phenyläther stattgefunden, ähnlich wie Anissäure unter gleichen Umständen in Kohlensäure und Anisol zerfällt. In dem barythaltigen Rückstande war aber eine geringe Menge Phenol und Paraoxybenzoësäure vorhanden, so dass man berechtigt ist, anzunehmen, dass die Säure $C_{13}H_{10}O_3$ von 159,5° Schmelzpunkt ein carboxylirter Phenyläther, und zwar Phenylparaoxybenzoësäure ist; das heisst: Paraoxybenzoësäure, in welcher Phenyl das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls vertritt. Dies wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}OC_6H_5.$$

Paraoxybenzid giebt demnach, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOC_6H_5\end{matrix}\right\}OC_6H_5,$$

und es sei noch besonders erwähnt, dass dasselbe Produkt, nur weniger rein, auch ohne Anwendung eines Kohlensäurestromes erhalten wird.

Julin's Chlorkohlenstoff: C_6Cl_6.

Destillirt man Paraoxybenzid im Chlorstrome auf dieselbe Weise, wie vorhin mit Kohlensäure beschrieben wurde, nur dass man gleiche Theile Paraoxybenzid und gepulverten Bimsstein mischt, um dem Chlor eine möglichst grosse Oberfläche darzubieten, so geht eine sehr geringe Menge eines Oels in die Vorlage über. Dasselbe riecht stechend und ist ein Gemenge chlorhaltiger Substanzen, für deren Trennung und Untersuchung die entstandene Quantität nicht ausreicht. Ausserdem sublimiren reichlich glänzende, lange Nadeln, welche, mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt, völlig geruchlos, durch Reiben stark elektrisch werden und bei 222° schmelzen. Sie sublimiren leicht und schön, sind in kaltem Alkohol kaum, in heissem wenig, in Aether leichter, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Das sind die Eigenschaften von Julin's Chlorkohlenstoff.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz:

0,1500 Grm. gaben 0,1405 Grm. CO_2 und 0,0030 Grm. H_2O.
0,1445 „ „ 0,4345 „ AgCl.

Berechnet für C_6Cl_6.		Gefunden.
C =	25,26 %	25,53
H =	— „	0,22
Cl =	74,73 „	74,26

Die Bildung des Sechsfach-Chlorbenzols aus Paraoxybenzid beweist, dass dieses unter der Einwirkung von Chlor eine tief eingreifende Zersetzung erleidet.

Paraoxybenzonitril: $C_6\begin{Bmatrix} H_4 \\ CN \end{Bmatrix}OH$.

Ammoniak wirkt schon bei 250° heftig auf das mit Bimsstein gemengte Paraoxybenzid ein. In die Vorlage geht ein gelbliches Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt. Das Destillat löst sich in heissem Wasser unter Ausgabe von Ammoniak, welches in molecularer Verbindung mit Phenol vorhanden ist. Aus dieser ammoniakalischen Lösung zieht Aether Phenol und einen Theil unreines Paraoxybenzonitril aus. Die ammoniakalische Flüssigkeit säuert man an, wobei sie aufbraust, und erhält nun durch Ausziehen mit Aether reines Paraoxybenzonitril, welches, nachdem der Aether abgedampft ist, mit warmem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle aufgekocht wird und beim Abkühlen des Filtrates in grossen rhombischen Tafeln ausfällt, brennend schmeckt und bei 112°—113° schmilzt. Mit Kali gekocht giebt es Ammoniak aus und wird in Paraoxybenzoësäure übergeführt.[1]) Dasselbe wurde mit einer von Hartmann dargestellten Probe verglichen. Beide Substanzen waren durchaus identisch.

Analyse des bei 80° getrockneten Nitrils:

0,2370 Grm. gaben 23,5 Ccm. Stickstoff bei 753 Mm. Barometerstand und 9°.

Berechnet für C_7H_5ON.		Gefunden.
N =	11,76 %	11,81

Aus Paraoxybenzid und Ammoniak bildet sich demnach

[1]) Hartmann, dies. Journ. [2] 16, 55.

unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzonitril: $C_7H_4O_2 + NH_3 = H_2O + C_7H_5ON$. Das frei werdende Wasser führt einen anderen Theil Paraoxybenzid in Paraoxybenzoësäure über, welche sich bei der hohen Temperatur in Gegenwart von Ammoniak in Kohlensäure und Phenol zerlegt[1]), so dass kohlensaures Ammon und Phenolammon entstehen.

Im Anschluss an diesen Versuch wurde noch experimentell der Nachweis geführt, dass Paraoxybenzid, mit überhitztem Wasserdampf destillirt, bei 250° Paraoxybenzoësäure liefert, welche, unter theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Phenol, in die Vorlage überdestillirt.

Erhitzt man Paraoxybenzid in gleicher Weise, wie im Chlorstrome, in Salzsäuregas, schwefliger Säure oder wasserfreier Blausäure, so verkohlt es, ohne irgend ein merkliches Destillat zu liefern.

Parachlorbenzoëtrichlorid: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CCl_3\end{matrix}\right\}Cl$.

Wird Paraoxybenzid mit Fünffach-Chlorphosphor destillirt, so erfolgt keine erhebliche Einwirkung. Wohl aber geschieht dies, wenn man einen Theil Paraoxybenzid mit fünf Theilen Fünffach-Chlorphosphor sechs Stunden lang im Einschmelzrohr auf 290°—300° erhitzt. Der Röhreninhalt ist dadurch flüssig geworden. Man destillirt Phosphoroxychlorid ab, trägt den Rückstand in kochendes Wasser ein und fügt Natronlauge hinzu, bis zur stark alkalischen Reaction. Das Oel ist dann zur Hälfte in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Ansäuern Parachlorbenzoësäure von den unten beschriebenen Eigenschaften ausfällt. Die andere Hälfte des Oels wird mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalciumstücken getrocknet. Die Flüssigkeit destillirt unzersetzt bei 240°—260°, verdunstet langsam an der Luft, riecht dem Chlorsalyltrichlorid sehr ähnlich und enthält auch die gleiche Menge Chlor.[2])

Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Oeles:

0,2590 Grm. gaben 0,6555 Grm. AgCl.

---

[1]) Smith, dies. Journ. [2] 16, 220.

[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 150, 295.

	Berechnet für $C_7H_4Cl_4$.	Gefunden.
Cl	= 61,74 %	62,58

Das gefundene Plus an Chlor dürfte von einer Verunreinigung durch einen Chlorkohlenstoff herrühren, welcher nur bei Verarbeitung grosser Quantitäten sich durch wiederholte fractionirte Destillation wird entfernen lassen. Dass das Oel wirklich Parachlorbenzoëtrichlorid ist, wird dadurch bewiesen, dass es, mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, ähnlich wie Chlorsalyltrichlorid in Chlorsalylsäure, unter heftiger Salzsäureentwickelung in Parachlorbenzoësäure umgewandelt wird. Diese ist durch die, schon 110° unter dem Schmelzpunkte beginnende, Sublimation in langen, gleich Drehspähnen geringelten Blättchen, durch ihre Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, aus welchem sie beim Abkühlen in Nädelchen wieder ausfällt, und durch den Schmelzpunkt 236° gut characterisirt.

Behandelt man das oben erwähnte Gemenge von Parachlorbenzoylchlorid und Parachlorbenzoëtrichlorid nochmals mit fünfach Chlorphosphor, so gelingt es, fast allen Sauerstoff des Paraoxybenzids durch Chlor zu ersetzen. Die Einwirkung des Fünfach-Chlorphosphors auf Paraoxybenzid lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_7H_4O_2 + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_7H_4Cl_4.$$

Das Paraoxybenzid gibt sich nach seiner Entstehung, sowie nach seinem Verhalten gegen Kalilauge, verdünnte Schwefelsäure und Wasserdampf unzweideutig als Anhydrid der Paraoxybenzoësäure zu erkennen; alle damit angestellten Reactionen lassen sich mit Hülfe dieser Annahme ungezwungen erklären. Es bleibt aber noch zu erforschen, in welcher Weise diese Anhydridbildung stattgefunden hat. Die im folgenden Abschnitt beschriebenen Verbindungen, welche als Muttersubstanzen des Paraoxybenzids anzusehen sind, geben hierüber Aufschluss.

II. Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure.[1])

Der bei der Darstellung von Paraoxybenzid durch Destillation der Paraoxybenzoësäure erhaltene Kuchen wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Dieser alkoholische Auszug hinterlässt, nachdem der Alkohol abdestillirt ist, eine gelbliche, schmierige Masse, aus welcher durch Auskochen mit Chloroform ein harzähnlicher Körper entfernt wird. Was Chloroform ungelöst lässt, krystallisirt man mehrere Male aus 75 Theilen kochendem, absoluten Alkohol um (von etwa ungelöster Substanz filtrirt man ab) und erhält so:

Zweifach Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure,

$$C_6\begin{Bmatrix}CO.OH\\H_4\end{Bmatrix}O\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\CO\end{Bmatrix}O\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\CO\end{Bmatrix}OH\right)\right).$$

Diese Formel gibt dem Gedanken Ausdruck, dass die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure ein Derivat der Paraoxybenzoësaure ist. Fasst man die Paraoxybenzoësäure, als ein carboxylirtes Phenol auf, so wird ihre Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt: $C_6\begin{Bmatrix}H_4\\CO.OH\end{Bmatrix}OH$. Das Radical der Paraoxybenzoësäure, welches zu ihr in derselben Beziehung steht, wie Acetyl zur Essigsäure, das einwerthige Paraoxybenzoyl, hat demnach die Zusammensetzung: $C_6\begin{Bmatrix}H_4\\CO\end{Bmatrix}OH$.

Dieses einwerthige Radical vermag, wie Acetyl, das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls der Paraoxybenzoësäure zu vertreten. Es resultirt Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure: $C_6\begin{Bmatrix}H_4\\CO.OH\end{Bmatrix}O\left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\CO\end{Bmatrix}OH\right)$. Diese soll nachher beschrieben werden. Sie enthält, wie die Paraoxy-

[1]) Der nicht ganz correcte, weil mit der im Folgenden dargelegten Auffassung der Constitution dieser Verbindung nicht ganz im Einklang stehende Name „Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure" ist für den unförmigen Namen Paraoxybenzoylparaoxybenzoylparaoxybenzoësäure gebraucht.

benzoësäure selbst, ein Phenolhydroxyl. Wenn dessen Wasserstoff durch Paraoxybenzoyl vertreten wird, entsteht Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure, das ist die „Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure" genannte Substanz, deren Formel oben angeführt wurde. Die im folgenden beschriebene Verbindung hat vermuthlich diese Constitution.

Sie wird auf die oben beschriebene Weise als weisses, kaum krystallinisches Pulver erhalten, welches sich schwer in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser und Chloroform löst. Ein Theil Säure braucht 75 Theile kochenden, und 220 Theile kalten, absoluten Alkohol zur Lösung. — Analysen: 1. und 2. sind mit Substanzen ausgeführt, welche, wie eben angegeben, erhalten wurden; 3. und 4. mit, nach dem im nächsten Abschnitte beschriebenen Verfahren dargestellten Präparaten; getrocknet bei 130°.

1) 0,2595 Grm. gaben 0,6350 Grm. CO_2 und 0,0905 Grm. H_2O.
2) 0,2180 „ „ 0,5330 „ „ „ 0,0770 „ „
3) 0,2210 „ „ 0,5400 „ „ „ 0,0760 „ „
4) 0,3830 „ „ 0,9375 „ „ „ 0,1300 „ „

	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_7$.	Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C =	66,66 %	66,74	66,65	66,65	66,73
H =	3,70 „	3,85	3,85	3,80	3,78

Die Säure schmilzt bei 280°. Sie ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge, kohlensaurem Natron, Ammoniak. Bei längerem Stehen in alkalischer Lösung geht sie in Paraoxybenzoësäure über, während sie mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu verändern. Um ihr Natronsalz darzustellen, suspendirt man sie in wenig Wasser und fügt unter Umrühren genau so viel Natronlauge hinzu, als zur Lösung erforderlich ist. Nach kurzer Zeit entsteht ein nadelig-krystallinischer Niederschlag.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Salzes:

1) 0,1755 Grm. gaben 0,0220 Grm. Na_2CO_3.
2) 0,5300 „ „ 0,0670 „ „

Berechnet	Gefunden.	
für $C_{21}H_{12}O_7Na$.	1.	2.
Na = 5,75 %	5,41	5,50

Das Salz ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge.

Die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure giebt, wenn man sie zu ätherificiren versucht, Paraoxybenzoësäureäther:

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO_2H\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right)\right) + 3C_2H_5OH$$
$$= 3C_6\left\{\begin{matrix}COOC_2H_5\\H_4\end{matrix}\right\}OH + H_2O.$$

Wird sie mit Essigsäureanhydrid bis nahe zum Sieden des letzteren erhitzt, so entsteht eine Acetylverbindung, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}O.C_2H_3O\right)\right)$, welche aus der erkaltenden Flüssigkeit in seideglänzenden Nädelchen krystallisirt. Man trennt vom Essigsäureanhydrid, wäscht mit heissem Alkohol aus, krystallisirt aus Eisessig um und erhält kleine, gut ausgebildete Nadeln, welche unlöslich in Chloroform, leicht löslich in Alkalien sind, bei 230° schmelzen.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,2490 Grm. gaben 0,6000 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{21}H_{12}O_7.C_2H_3O$.	Gefunden.
C = 65,71 %	65,70
H = 3,81 „	3,89

Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure,

$$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\COOH\end{matrix}\right\}O\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\CO\end{matrix}\right\}OH\right).$$

Die Destillation der Paraoxybenzoësäure verläuft in zwei Phasen, welche durch die plötzlich eintretende Trübung der in Zersetzung begriffenen Säure getrennt sind. In der ersten Phase werden hauptsächlich Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure gebildet, doch auch schon eine geringe Menge Paraoxybenzid. Von dem Momente der Trübung an nimmt der Gehalt an Paraoxybenzid rasch zu.

Um Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure darzustellen, unterbricht man die Destillation, wenn die sich zersetzende

Paraoxybenzoësäure etwa 15 % an Gewicht verloren hat. Das dauert ungefähr halb so lange, als bis die Trübung beginnt. Der erstarrte Kuchen enthält Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure, welche aus Paraoxybenzoësäure neben Wasser entstanden ist:

$$2\,C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}OH = C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right) + H_2O.$$

Der Kuchen wird zerrieben, mit Chloroform ausgekocht, um eine harzige Substanz zu entfernen, getrocknet, mit Wasser ausgekocht, um unzersetzte Paraoxybenzoësäure wegzunehmen, dann zur Lösung der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure mit heissem 50proc. Alkohol ausgezogen. Aus dem Rückstande kann Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure von dem Paraoxybenzid durch absoluten Alkohol getrennt und, wie oben angegeben, rein dargestellt werden. Von der 50proc. alkoholischen Lösung der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure wird der grösste Theil des Alkohols abgedunstet und die nach dem Erkalten der Lösung ausgefallene Säure aus 30grädigem Alkohol unter Entfernung des darin schwer Löslichen umkrystallisirt. Sie muss sich in wenig absolutem Alkohol lösen, aus dieser Lösung auf Zusatz von sehr viel Wasser gefällt und durch Erwärmen wiederum klar gelöst werden. Sie krystallisirt in mikroskopischen, kurzen Nadeln, schmilzt bei 261°, ist in kochendem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Phenoldämpfen verflüchtigt sie sich in geringer Menge und wird daher auch im Destillat der Paraoxybenzoësäure gefunden. Die folgende Analyse 2 wurde mit einer solchen, aus dem Destillat erhaltenen Säure ausgeführt.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

1) 0,2970 Grm. gaben 0,7075 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O.
2) 0,4430 „ „ 1,0545 „ „ „ 0,1595 „ „

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 65,11 %	64,95	64,94
H	= 3,88 „	3,72	4,00

Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure ist in Alkalien leicht löslich, wird aber in diesen Lösungen schon in der Kälte in

kurzer Zeit in Paraoxybenzoësäure umgewandelt, ähnlich, wie Paraoxybenzoësäurephenyläther unter gleicher Bedingung in Paraoxybenzoësäure und Phenol zerfällt. Sie vermag aus einer Sodalösung, wenn man sie damit gelinde erwärmt, aber nicht kocht, Kohlensäure auszutreiben und giebt dann ein leicht lösliches Natronsalz, welches in Blättchen krystallisirt.

Analyse des bei 130° getrockneten Salzes:

0,3635 Grm. gaben 0,0675 Grm. Na_2CO_3.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Na$.		Gefunden.
Na	= 8,20 %	8,08

Aus der concentrirten Lösung des Natronsalzes entstehen auf Zusatz von Chlorbariumlösung zwei Barytsalze. Das eine fällt sofort aus, ist undeutlich krystallinisch und enthält kein Krystallwasser. Aus den Mutterlaugen krystallisirt ein anderes, mit viel Krystallwasser, in gut ausgebildeten, gerade abgeschnittenen, langen Blättchen.

Analyse 1) des bei 130° getrockneten, wasserfreien Salzes; 2) des bei 150° getrockneten, wasserhaltigen Salzes:

1) 0,5485 Grm. gaben 0,1625 Grm. $BaCO_3$.
2) 0,0725 „ „ 0,0220 „ „

Berechnet		Gefunden.	
für $(C_{14}H_9O_5)_2Ba$.		1.	2.
Ba	= 21,05 %	20,60	21,10

Wird Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so entsteht eine Acetylverbindung, $C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}O.C_2H_3O\right)$, welche in Alkohol, Aether, Chloroform etwas, in Alkalien leicht löslich ist, aus Eisessig gut in Blättchen krystallisirt, bei 216,5° schmilzt.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,3015 Grm. gaben 0,7095 Grm. CO_2 und 0,1140 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_{14}H_9O_5.C_2H_3O$.		Gefunden.
C	= 64,00 %	64,18
H	= 4,00 „	4,21

Ein zweites Acetyl lässt sich selbst durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 180° nicht einführen.

Im Anschluss an die gut charakterisirten Acetylverbindungen der Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure wurde zur Vergleichung die Acetylparaoxybenzoësäure durch gelindes Erwärmen von Paraoxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform, worin sie im Gegensatz zur Paraoxybenzoësäure löslich ist, gereinigt. Sie bildet grosse, silberglänzende Blätter, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem schwerer als Paraoxybenzoësäure und nicht ohne theilweise Zersetzung löslich sind, bei 185° schmelzen.

Analyse der bei 130° getrockneten Säure:

0,2900 Grm. gaben 0,6400 Grm. CO_2 und 0,1190 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_7H_5O_3.C_2H_3O$.			Gefunden.
C	=	60,00 %	60,21
H	=	4,44 „	4,55

Diese Säure bildet mit Alkalien und Erdalkalien gut krystallisirende Salze.

Um die stufenweise Aenderung der Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure, welche durch den Eintritt von Acetyl, beziehentlich Paraoxybenzoyl, sich vollzieht, anschaulich zu machen, ist folgendes Schema zusammengestellt. Das Zeichen $\overline{P}$ bedeutet darin Paraoxybenzoësäure, die Zeichen $2\overline{P}$ und $3\overline{P}$ stehen für die Namen der aus zwei, resp. drei Molekülen Paraoxybenzoësäure durch Abspaltung von Wasser entstandenen Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren.

	$\overline{P}$	$2\overline{P}$	$3\overline{P}$
Schmelzpunkte:	210°	261°	280°
In heissem Wasser:	leicht löslich	sehr schwer lösl.	unlöslich
In absolutem Alkohol:	sehr leicht lösl.	löslich	schwer löslich
In Chloroform:	kaum löslich	kaum löslich	unlöslich
Acetylverbindungen dieser Säuren:			
Schmelzpunkte:	185°	216,5°	230°
In absolutem Alkohol:	leicht löslich	löslich	unlöslich
In Chloroform:	löslich	etwas löslich	unlöslich

Ausser der Einfach- und Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure scheinen noch andere Vielfach-Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäuren zu existiren. Darauf deuten Substanzen hin, welche ich bei Destillation von Paraoxybenzoësäure erhielt, die, ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit wegen, sich nicht isoliren lassen, durch Alkalien in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt werden und doch auch kein Paraoxybenzid sind. Besonders aber sprechen dafür folgende Thatsachen.

Kocht man eine neutral reagirende, concentrirte, wässerige Lösung von paraoxybenzoylparaoxybenzoësaurem Natron, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, welches sich nur schwer durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge in paraoxybenzoësaures Natron überführen lässt.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Pulvers:

0,5160 Grm. gaben 0,0275 Grm. Na_2CO_3.

Berechn. für $C_{56}H_{33}NaO_{17}$.	Gefunden.
Na = 2,30 %	2,31

Die Mutterlauge, aus welcher dieses Pulver ausgefallen ist, reagirt nun alkalisch, und paraoxybenzoësaures Natron ist darin enthalten, so dass die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$4\,C_{14}H_9O_5Na = C_{56}H_{33}O_{17}Na + 3\,NaOH.$$

Das frei werdende Alkali bildet zum Theil mit paraoxybenzoylparaoxybenzoësaurem Natron paraoxybenzoësaures Natron. Der krystallinische Niederschlag ist demnach vielleicht Siebenfach paraoxybenzoyl-paraoxybenzoësaures Natron.

Ferner: Löst man Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure in kochendem, absolutem Alkohol, fügt das gleiche Volum kochendes Wasser hinzu und eine heisse, verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron, bis zur Neutralisation, so fällt ein weisses Pulver.

Analyse des mit heissem Wasser ausgewaschenen, bei 130° getrockneten Pulvers:

0,5315 Grm. gaben 0,0550 Grm. Na_2CO_3.

Berechn. für $C_{28}H_{17}O_9Na$.	Gefunden.
Na = 4,51 %	4,50

Aus der über dem Pulver stehenden Flüssigkeit erhält man durch vorsichtiges Abdunsten paraoxybenzoylparaoxybenzoësaures Natron krystallisirt. Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{13}O_7Na = C_{28}H_{17}O_9Na + C_{14}H_9O_5Na.$$

Das ausgeschiedene Pulver ist vermuthlich Dreifach-paraoxybenzoyl-paraoxybenzoësaures Natron. Es scheinen demnach die von zwei, vier und acht Molekülen Paraoxybenzoësäure derivirenden Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren die beständigeren zu sein, ähnlich, wie man von der Salicylsäure überhaupt nur diesen entsprechende, aber kein anderes derartiges Derivat kennt.

Das Verhalten der paraoxybenzoylirten Paraoxybenzoësäuren steht mit der oben dargelegten Auffassung ihrer Constitution in Einklang. Um dies zu zeigen, sei die Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure als Beispiel gewählt. Ihre Reactionen werden erklärt, wenn man sie als Paraoxybenzoësäure betrachtet, in welcher der Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Paraoxybenzoyl substituirt ist. Das veranschaulicht die Formel: $C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right)$.

Sie wird in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung schon in der Kälte in Paraoxybenzoësäure übergeführt; wenn man sie zu ätherificiren versucht, entsteht Paraoxybenzoësäureäther. Ihre weingeistige Lösung reagirt sauer und giebt, wenn man genau mit Alkali neutralisirt, ein Salz, welches nur ein Atom Metall enthält. Wird sie mit Essigsäureanhydrid erwärmt, so tritt nur ein Acetyl in die Verbindung ein.

Diese Reactionen stehen im Widerspruch mit anderen Betrachtungsweisen, nach welchen die Säure auch als Dehydrid der Paraoxybenzoësäure erscheint. Sie ist dann als ein Derivat des Diphenyls, Phenyläthers oder Benzophenons aufzufassen. Dagegen spricht ihre leichte Zersetzlichkeit in Paraoxybenzoësäure. Sie ist auch nicht das Säureanhydrid der Paraoxybenzoësäure, nämlich Paraoxybenzoyloxyd: $\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right)_2O$. Denn in diesem Falle werden sich gleich

leicht zwei Acetyle einführen lassen, während in der Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure nur ein Atom Wasserstoff durch Acetyl substituirbar ist. Man hat mithin Ursache, diese Substanz in dem oben angegebenen Sinne als Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure anzusprechen.

Die Zweifach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure geht aus der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure in gleicher Weise durch Substitution von Paraoxybenzoyl hervor, wie diese aus der Paraoxybenzoësäure. Ihre Eigenschaften sind wiederum die einer leicht zersetzbaren Oxysäure. Auch in ihr kann ein Atom Wasserstoff durch Paraoxybenzoyl vertreten werden.

Diese Substitution lässt sich beliebig viele Male wiederholt denken. Doch scheinen schliesslich Carboxyl und Phenolhydroxyl ein und desselben Moleküls einer Vielfach-Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure sich gegenseitig unter Abspaltung von Wasser zu neutralisiren. Diese Constitution hat wahrscheinlich das Paraoxybenzid. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Analyse stehen hiermit in Einklang. Auch, dass es bei der Destillation der Paraoxybenzoësäure zuletzt, und in besonders grosser Menge entsteht, spricht dafür, ihm, den nur vorübergehend und in geringer Menge gebildeten Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren gegenüber eine besondere Stellung anzuweisen, insofern es die Paraoxybenzoylirung zum Abschluss bringt und nicht fähig ist, noch weiterhin in gleicher Weise durch Paraoxybenzoyl substituirt zu werden. Wie viele Moleküle Paraoxybenzoësäure sich an seiner Bildung betheiligen, bleibt unbestimmt.

Unter den fetten Verbindungen entspricht ihm in seinen physikalischen, wie chemischen Eigenschaften am meisten das Glykolid, in den chemischen Eigenschaften auch das Lactid. Das Milchsäureanhydrid scheint der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure analog constituirt zu sein.

III. Paraoxybenzoësäurephenyläther.

Das Destillat von Paraoxybenzoësäure enthält neben viel Phenol noch Wasser, Paraoxybenzoësäure, Paraoxyben-

zoylparaoxybenzoësäure; ausserdem stets auch etwas Paraoxybenzoësäurephenyläther.

Um diesen zu isoliren, entfernt man das Phenol mit Wasserdämpfen und zieht den getrockneten Rückstand mit Chloroform aus. Nur Paraoxybenzoësäurephenyläther geht in Lösung, wird durch Umkrystallisiren aus 30grädigem Alkohol, zuletzt aus Chloroform, in derben, rhombischen Tafeln erhalten, welche auch in Aether löslich, in Wasser ganz unlöslich sind, bei 176° schmelzen, in hoher Temperatur sich verflüchtigen und dabei zum Husten heftig reizende Dämpfe ausgeben. Die verdünnte alkoholische Lösung hat einen brennenden Geschmack.

Analyse der bei 130° getrockneten Substanz:

0,3335 Grm. gaben 0,8905 Grm. CO_2 und 0,1465 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$.		Gefunden.
C	= 72,90 %	72,86
H	= 4,67 „	4,89

Der Paraoxybenzoësäurephenyläther ist in Natronlauge löslich, zerfällt jedoch darin schon in der Kälte sehr bald in Paraoxybenzoësäure und Phenol. Leitet man Salzsäure durch seine kochende, alkoholische Lösung, so wird Phenol abgespalten und Paraoxybenzoësäureäthyläther gebildet.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Wärme entsteht Acetylparaoxybenzoësäurephenyläther,

$$C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ COOC_6H_5 \end{matrix}\right\}O\,(C_2H_3O),$$

welchen man vom Anhydrid befreit und dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist reinigt. Er krystallisirt in langen Blättchen von 84° Schmelzpunkt, ist in Aether und Chloroform löslich.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:

0,2115 Grm. gaben 0,5465 Grm. CO_2 und 0,0920 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9O_3 . C_2H_3O$.		Gefunden.
C	= 70,31 %	70,49
H	= 4,69 „	4,69

Er wird von kalter Natronlauge nicht gelöst, von kochender zersetzt. Essigsäureanhydrid vermag ihn selbst bei 200° nicht höher zu acetyliren.

Die Substanz $C_{13}H_{10}O_3$ von 176° Schmelzpunkt ist also Paraoxybenzoësäurephenyläther, welcher sich vielleicht aus Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure durch Abspaltung von Kohlensäure gebildet hat:

$$C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right) - CO_2 = C_6\begin{cases}H_4\\COOC_6H_5\end{cases}OH.$$

Hierfür spricht sein Verhalten, welches dem der Paraoxybenzoylparaoxybenzoësäure analog ist. Wie diese Säure in kalter, alkalischer Lösung, sowie auch durch Aetherification, in zwei Moleküle Paraoxybenzoësäure zerlegt wird, so der Paraoxybenzoësäurephenyläther unter gleichen Bedingungen in Paraoxybenzoësäure und Phenol.

Er ist isomer mit der vorhin beschriebenen Phenylparaoxybenzoësäure, welche bei 159,5° schmilzt und durch ihre Beständigkeit sich scharf von dem Phenyläther der Paraoxybenzoësäure unterscheidet.

Ein Versuch, diesen Aether direct aus Paraoxybenzoylchlorid darzustellen, misslang. Fünffach-Chlorphosphor bildet mit Paraoxybenzoësäure, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ein phosphorhaltiges Säurechlorid, so dass bei der Destillation desselben mit Phenol kein Paraoxybenzoësäureäther entsteht.

Es sei noch bemerkt, dass eine früher schon auf etwas anderem Wege dargestellte Substanz[1]) auch im Verlaufe dieser Arbeit erhalten wurde. Bei der vorhin erwähnten Destillation mit Wasserdämpfen geht ein mit Phenol übersättigtes Wasser über, welches, auf etwa 3° abgekühlt, zu einem Gewirre von glänzenden, an den Enden durch Pyramidenflächen zugespitzten, oft über zolllangen, dicken Prismen erstarrt. Lufttrocken werden sie trübe und verdunsten allmählich. Sie schmelzen schon auf der Hand und sind mit Wasser krystallisirtes Phenol.

Analyse der eben lufttrocken gewordenen Substanz:

0,3510 Grm. gaben 0,9015 Grm. CO_2 und 0,2185 Grm. H_2O.

	Berechn. für $2C_6H_6O+H_2O$.	Gefunden.
C	= 69,90 %	70,04
H	= 6,79 „	6,92

[1]) Calvert, Zeitschr. Chem. 1865, S. 530.

Veranlassung zu vorstehender Untersuchung gab die Beobachtung, dass Salicylsäure, wenn man sie trocken destillirt, nicht geradeauf in Phenol und Kohlensäure zerfällt, sondern, dass noch eine dritte Substanz gebildet wird. Da jedoch immerhin die Destillation von Salicylsäure einfacher verläuft, als die der analog constituirten Paraoxybenzoësäure, so kann ein Einblick in die hierbei auftretenden Erscheinungen dazu dienen, den oben beschriebenen, complicirteren Vorgang zu erläutern und die dort gewonnenen Resultate zu stützen.

Wird chemisch reine Salicylsäure erhitzt, so beginnt schon bei 200° Zersetzung in Kohlensäure und Phenol, viel Säure geht unzersetzt über. Wenn die Temperatur des Retorteninhaltes auf 250° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage. Ein gelbliches Oel destillirt über. Man wiederholt die gleiche Operation noch mehrere Male mit der zuerst übergegangenen Säure. In der Retorte hinterbleibt schliesslich ein wenig Kohle. Man befreit die vereinten Destillate von Salicylsäure und Phenol mittelst Natronlauge. Es bleibt eine Substanz ungelöst, welche aus Alkohol gut in Prismen krystallisirt und gegen 170° schmilzt. Aus Aether, worin sie nicht gerade leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels gut in grossen Nadelbüscheln. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Mit Aetzkali geschmolzen liefert sie Salicylsäure. Dies sind die Eigenschaften des Carbonylphenyläthers.[1]) Er wurde mit einer Probe aus phosphorsaurem Phenyläther und salicylsaurem Natron dargestellten Carbonylphenyläthers verglichen und identisch damit befunden.

Welche Beziehung nun zwischen dieser Substanz und Salicylsäure stattfindet, lässt sich vermuthen, wenn man erwägt, dass bei der Destillation von Paraoxybenzoësäure Paraoxybenzoësäurephenyläther entsteht. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass auch hier, vielleicht aus salicylirter Salicylsäure unter Abspaltung von Kohlensäure, zuerst Salicylsäurephenyläther gebildet wird:

[1]) Merz u. Weith, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 192. R. Richter, dies. Journ. [2] 23, 349.

$$C_6\begin{cases}H_4\\COOH\end{cases}O\left(C_6\begin{cases}H_4\\CO\end{cases}OH\right)-CO_2=C_6\begin{cases}H_4\\COOC_6H_5\end{cases}OH,$$

welcher in so hoher Temperatur ein Molekül Wasser abgeben und in Carbonylphenyläther übergehen kann.[1])

$$C_6\begin{cases}H_4\\COOC_6H_5\end{cases}OH-H_2O=\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}CO\Big\}O.$$

Diese Vermuthung wird durch folgenden Versuch bekräftigt. Man lässt gleiche Moleküle Salicylsäure und Fünffach-Chlorphosphor erst in der Kälte einwirken und erwärmt dann gelinde im Wasserbade. Wenn das Gemenge sich vollständig verflüssigt hat, wird es mit dem anderthalbfachen Gewichte Phenol gemischt und am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht und die Temperatur auf 190° gestiegen ist. Destillirt man jetzt ab, so geht zuerst, bis 300°, unverändertes Phenol über. Man wechselt die Vorlage und fängt nun ein gelbliches Oel auf, bis nur noch ein geringer, verkohlter Rest in der Retorte zurückbleibt. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, wodurch ein weisser, krystallinischer Brei ausgeschieden wird, von dem man durch Glaswolle die Lauge absaugt und schliesslich mit heissem Wasser Phosphorsäurephenyläther mechanisch entfernt. Den Rückstand erhält man aus Aether prächtig in Nadelbüscheln krystallisirt. Er schmilzt bei 173°—174° und zeigt alle oben angeführten Eigenschaften des Carbonylphenyläthers. Er ist in ziemlicher Menge entstanden. 50 Grm. Salicylsäure lieferten bei dem ersten Versuche 10 Grm. davon.

Es ist mithin sehr wahrscheinlich, dass der im Destillate von Salicylsäure vorhandene Carbonylphenyläther aus Salicylsäurephenyläther durch eine bemerkenswerthe Abspaltung von Wasser hervorgeht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Paraoxybenzoësäure zerfällt, wenn man sie destillirt, nur

---

[1]) Die Bildung von Carbonylphenyläther aus Salicylsäureanhydrid wurde vor Kurzem beobachtet von Perkin, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 340; Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. 4, 121.

zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Hauptsächlich entstehen unter Abspaltung von Wasser Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäuren, zuletzt Paraoxybenzid. In geringer Menge wird hierbei stets auch Paraoxybenzoësäurephenyläther gebildet.

Das Paraoxybenzid liefert, der trocknen Destillation unterworfen, Phenylparaoxybenzoësäurephenyläther. Aus diesem kann leicht Phenylparaoxybenzoësäure gewonnen werden.

Paraoxybenzoësäure und Oxybenzoësäure können leicht vermittelst englischer Schwefelsäure in Sulfonsäuren, und diese unmittelbar in sehr schwer lösliche, saure Kalisalze übergeführt und von der Schwefelsäure getrennt werden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1883.

Zur Synthese des Lecithins;

von

Franz Hundeshagen.

Bei der hohen physiologischen Bedeutung, welche wir dem Lecithin als einem nie fehlenden Bestandtheil des Zellplasmas zuerkennen müssen, bei dem hervorragenden chemisch-theoretischen Interesse, welches diese complicirt zusammengesetzte Verbindung für sich in Anspruch nimmt, endlich bei der relativ einfachen Beschaffenheit seiner Zersetzungsproducte erscheint der Versuch, ein künstliches Lecithin aus seinen Componenten aufzubauen, wohl gerechtfertigt, umsomehr, als vor der Hand nur durch die Synthese die noch streitige Frage entschieden werden kann, ob das Lecithin eine salzartige oder ob es eine ätherartige Verbindung einer Säure mit einer Alkohol-Base sei.

Diese Aufgabe zu lösen, versuchte ich auf Anregung des Herrn Professor Dr. E. Drechsel.

Meinem hochverehrten Lehrer, der mich bei meinen Versuchen — sie wurden ausgeführt in der chemischen Abtheilung des physiologischen Institutes zu Leipzig — durch vielfach ertheilten werthvollen Rath unterstützte, spreche ich

an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das mir freundlich bewiesene Interesse.

Darzuthun, wie weit es mir gelungen ist, dem vorgesteckten Ziele, der synthetischen Darstellung des Lecithins, näher zu kommen, und welche Wege zu seiner Erreichung eingeschlagen wurden, ferner einige neue Beobachtungen wiederzugeben und eine Anzahl bisher noch unbekannter Verbindungen zu beschreiben, die ich bei meinen Untersuchungen kennen lernte, ist der Zweck der folgenden Blätter.

Es wurde zunächst speciell die Synthese eines Stearyl-Lecithins ins Auge gefasst, da die Verarbeitung der i. A. durch geringere Löslichkeit und besseres Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Stearinverbindungen der Verwendung von Palmitin- oder Oleïnverbindungen gegenüber besondere Vortheile versprach.

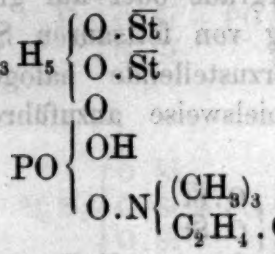
Diaconow[1]) beschreibt das Kalisalz einer Distearylglycerinphosphorsäure, welche er erhielt, wenn er eine Aetherlösung von Lecithin mit verdünnter Schwefelsäure schüttelte, wobei von der Schwefelsäure Neurin der Verbindung entzogen wurde, während dann in der Aetherlösung die abgespaltene zusammengesetzte Phosphorsäure enthalten war, die beim Verdampfen der Lösung als krystallisirender Rückstand hinterblieb und, in Alkohol gelöst, durch alkoholische Kalilauge als neutrales Kalisalz krystallinisch gefällt wurde. Der von Diaconow gefundene Aschengehalt dieses Salzes stimmte genau mit dem von ihm für distearylglycerinphosphorsaures Kali (wohl fälschlich) berechneten von 22,5 % $K_4P_2O_7$, einigermassen mit dem wirklichen von 21,17 % überein.

Diese Distearylglycerinphosphorsäure, für deren saures Neurinsalz Diaconow das Lecithin wegen seines Verhaltens gegen Schwefelsäure glaubte ansehen zu müssen, im Gegensatz zu der Auffassung von Strecker, der es wegen seiner deutlich hervortretenden basischen Eigenschaften für eine ätherartige Verbindung der Distearyl- (resp. Palmityl- oder Oleyl-) glycerinphosphorsäure mit Neurin:

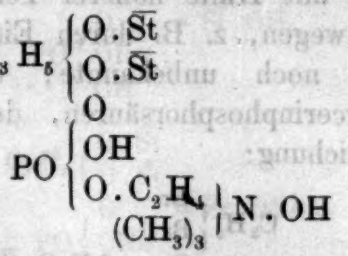
[1]) Centralbl. für die medicin. Wissenschaften 1868, S. 434.

Lecithin

nach Diaconow.



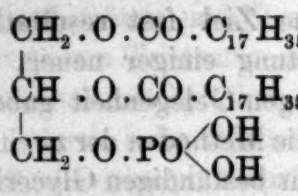
nach Strecker.



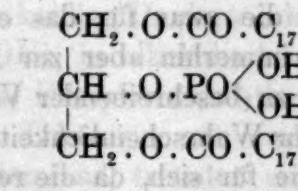
hielt, konnte nun in beiden Fällen zur Darstellung des Lecithins dienen. Es wurde darum die Synthese dieser Lecithinsäure angestrebt.

Synthese der Distearylglycerinphosphorsäure.

Wenn wir vor der Hand davon absehen, dass, der Formel des Glycerins entsprechend, zwei isomere Distearylglycerinphosphorsäuren möglich sind, deren Constitution durch die Formeln:

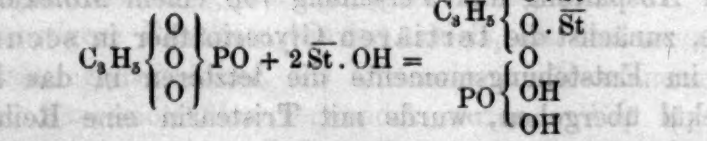


und



ausgedrückt werden kann, so scheint sich die Synthese der Distearylglycerinphosphorsäure auf vielen Wegen erreichen zu lassen, die wir in zwei Gruppen zusammenfassen können:

1) Substitution der Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxyle der Glycerinphosphorsäure durch Stearyl oder Addition zweier Moleküle der Fettsäure zu einem neutralen Aether:



2) Paarung der Phosphorsäure mit einem Stearinsäureglycerinäther.

Obgleich die unter 1) angeführten Methoden nur einen geringen Erfolg versprachen, da die Einführung von Fettsäureradicalen in die von Phosphorsäureglycerinäthern allein

bekannte so leicht zersetzliche Glycerinphosphorsäure wohl nur mit Hülfe höherer Temperaturgrade oder auf grossen Umwegen, z. B. durch Einwirkung von fettsauren Salzen auf noch unbekannte, erst darzustellende halogenirte Glycerinphosphorsäuren, der beispielsweise anzuführenden Gleichung:

$$C_3H_5\begin{cases}Br\\Br\end{cases} \qquad\qquad C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{cases}$$
$$PO\begin{cases}O\\OH\\OH\end{cases} + 2\,NaO.\overline{St} = PO\begin{cases}O\\OH\\OH\end{cases} + 2\,NaBr$$

Dibromisopropyloxyd-phosphorsäure — Distearylglycerin-phosphorsäure

entsprechend, zu bewirken ist, so wurden doch in diesem Sinne, besonders zur Gewinnung eines neutralen Phosphorsäureglycerinäthers $PO\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}C_3H_5$, verschiedene Versuche angestellt, die zwar für das eigentliche Ziel fast resultatlos blieben, immerhin aber zur Beobachtung einiger neuer, im Anhang zu beschreibender Verbindungen Gelegenheit gaben.

Mehr Wahrscheinlichkeit hatten die Methoden der zweiten Kategorie für sich, da die relativ sehr beständigen Glycerinäther der Stearinsäure bei der Einwirkung von Phosphorsäuren oder ihrer Derivate voraussichtlich nicht allzu leicht in ihre Componenten zerfallen konnten, umsoweniger, als bei Anwendung so starker chemischer Agentien höhere Temperaturen vermieden werden konnten und mussten.

Der Vermuthung gemäss, dass im Organismus sich Lecithin nur aus neutralen Fetten bilden kann, indem, wohl unter Abspaltung und Verseifung von einem Molekül Fettsäure, zunächst die tertiären Glycerinäther in secundäre und im Entstehungsmomente die letzteren in das höhere Molekül übergehen, wurde mit Tristearin eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Erwartung, dass es möglich sei, durch Einwirkung von Phosphorsäure oder neutralen Salzen derselben oder von Phosphoroxychlorid auf Tristearin die gesuchte zusammengesetzte Phosphorsäure, resp. deren Chlorid, zu erhalten im Sinne der Gleichungen:

$$C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{cases} + PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} = C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O\end{cases} PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \overline{St}.OH$$

$$C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{cases} + PO\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} = C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O\end{cases} PO\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} + \overline{St}.ONa$$

$$C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O.\overline{St}\end{cases} + POCl_3 = C_3H_5\begin{cases}O.\overline{St}\\O.\overline{St}\\O\end{cases} PO\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \overline{St}.Cl$$

Jedoch ohne Erfolg. Durch Einwirkung von wasserfreier dreibasischer Phosphorsäure auf Tristearin bei 100—120° in zugeschmolzenen Röhren bildeten sich neben Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure kohlige Producte, durch Erhitzen von Tristearin mit $PO(OH)_3$ in alkoholischer Lösung Stearinsäureäthyläther, Glycerin, Phosphorsäureäther etc.

Auch beim Schmelzen von Tristearin mit wasserfreien neutralen phosphorsauren Alkalien fand, trotzdem sich Seifen gebildet hatten, keine Einwirkung im gewünschten Sinne statt, sodass nach dem Erschöpfen des Productes mit heissem Alkohol weder die Lösung phosphorhaltige, noch der Rückstand stearylhaltige Verbindungen enthielt. Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid endlich lieferte neben abgespaltener Stearinsäure eigenthümliche, nicht näher untersuchte, zum Theil chlorhaltige Producte, nicht aber das gewünschte Distearylglycerinphosphorsäurechlorid.

Günstigere Resultate wurden erzielt, als der secundäre Stearinsäureglycerinäther, das Distearin, zur Gewinnung des höheren Säuremoleküles verwendet wurde. Wie zu vermuthen war, bot das noch freie Hydroxyl, welches die alkoholischen Eigenschaften dieses Glycerinäthers bedingt, einen besseren Angriffspunkt für die wasserentziehende und ätherbildende Kraft der Phosphorsäure.

So gelang es zuerst durch Einwirkung von Phosphor-

oxylchlorid auf Distearin ein Säurechlorid zu gewinnen, das, nach den Zahlen der Analysen zu schliessen, das Chlorid einer Distearylglycerinphosphorsäure ist; ferner durch Erhitzen von Distearin mit Aethyloxydphosphorsäure unter Austreibung von einem Molekül Alkohol eine phosphor- und stearylhaltige Säure zu erhalten, deren später zu beschreibendes Natronsalz annähernd die Zusammensetzung des distearylglycerinphosphorsauren Natrons besass, und endlich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure und besser von Phosphorsäureanhydrid auf Distearin eine, vielleicht zwei isomere Distearylglycerinphosphorsäuren zu gewinnen, neben anderen, zum Theil später beschriebenen Verbindungen.

Die Darstellung des Distearins wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Die eine ist im Wesentlichen die von Berthelot angegebene: Stearinsäure wurde mit dem gleichen Volum wasserfreien Glycerins in zugeschmolzenen Röhren etwa 30 Stunden lang auf 190°—200° erhitzt. Das Product, neben wässerigem Glycerin ein Gemisch von etwa 2 Theilen Distearin und 1 Theil Monostearin mit etwas Stearinsäure, wurde zur Reingewinnung des Distearins wie später angegeben behandelt.

Etwas modificirt führte diese Methode zu folgendem Verfahren, das, wie mir scheint, dem ersteren gegenüber deshalb den Vorzug verdient, weil man die Reaction besser in der Hand hat, sie gewissermassen quantitativ verfolgen kann. Sie gründet sich auf die successive zu bewirkende Ersetzung zweier Hydroxylwasserstoffe im Glycerinmolekül und wird dementsprechend in zwei Phasen ausgeführt, welche in den Gleichungen:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + C_{17}H_{35}.COOH = C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\OH\end{cases} + H_2O$$

Monostearin

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\OH\end{cases} + C_{17}H_{35}.COOH = C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\end{cases} + H_2O$$

Distearin

ihren symbolischen Ausdruck finden.

Das Monostearin wurde erhalten durch sehr anhaltendes

Erhitzen von Stearinsäure mit einem bedeutenden Ueberschuss von wasserfreiem Glycerin auf 200°—220° in hermetisch verschlossenen Röhren. Es wurde käufliches wasserfreies Glycerin verwendet, das behufs möglichst vollständiger Entwässerung vor dem Gebrauche mehrere Stunden lang auf 150°—180° erhitzt worden war. Auf 1 Theil Stearinsäure wurden ungefähr 2—2 1/2 Theile Glycerin genommen. Nachdem die Stearinsäure in den Röhren zum Schmelzen gebracht und an den senkrecht gestellten Röhren die Höhe der Flüssigkeitssäulen — des Glycerins und der darüber schwimmenden Stearinsäure — gemessen worden war, wurden die Röhren anhaltend auf 200°—220° erhitzt, wonach eine beträchtliche Zunahme der oberen, von der Stearinsäure gebildeten Flüssigkeitssäule zu beobachten war. Das Erhitzen wurde nun solange fortgesetzt, bis keine Zunahme mehr stattfand. Als dieser Punkt, nach etwa 40 stündigem Erhitzen, erreicht war, hatte sich die obere Flüssigkeitssäule einer jeden Röhre um etwa ein Fünftel verlängert, während sich die Glycerinsäule verkürzt hatte und die Gesammtlänge der beiden Flüssigkeitssäulen eine geringe Abnahme zeigte, wohl in Folge einer Contraction, die bei der Vermischung des überschüssigen Glycerins mit dem bei der Reaction freiwerdenden Wasser stattgefunden hatte, ähnlich wie beim Vermischen von Alkohol mit Wasser. Hatte das aus den erkalteten Röhren genommene, mit Wasser gewaschene und getrocknete feste Product noch nicht das Gewicht der Menge erreicht, welche die angewendete Stearinsäure an Monstearin hätte liefern müssen, so wurde es aufs Neue mit einer frischen Quantität Glycerin noch etwa 12 Stunden lang erhitzt, nach welcher Zeit die Reaction als beendet zu betrachten war.

Das so erhaltene, bei etwa 50° schmelzende rohe Produkt, von dem ein Theil behufs der Reingewinnung und Untersuchung des in Folgendem zu beschreibenden Monostearins umkrystallisirt wurde, diente unmittelbar zur Gewinnung des Distearins.

Aus einer Probe der rohen etwas gebräunten, in warmem Alkohol sehr leicht löslichen Masse, wurde durch mehrfaches

Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether eine Fettsubstanz gewonnen, welche als ein

Monostearylglycerin

erkannt wurde, das wahrscheinlich identisch ist mit dem von Berthelot erhaltenen, bei 61° schmelzenden Monostearin.

1,3215 Grm. lieferten 1,0556 Grm. Stearinsäure = 79,88 %; berechnet 79,06 %.

In warmem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt die Verbindung in feinen dendritisch vereinigten Nadeln, die bei 60°—62° zu einem bei der Abkühlung (bei 56°—58°) undeutlich krystallinisch erstarrenden Oele schmelzen. Sie wird durch wässerige Alkalien nur schwierig, durch alkoholische leicht verseift.

Aus der Mutterlauge von diesem Monostearin wurden durch stärkere Abkühlung reichliche Mengen einer andern, ziemlich stark durch Farbstoff verunreinigten, in undeutlichen rundlichen Blättchen krystallisirenden schon bei 50°—56° schmelzenden Substanz ausgeschieden, die ohne Zweifel der Hauptsache nach ein anderes Monostearin darstellten, jedoch nicht analysirt wurden.

Zur Gewinnung des Distearins wurden aequivalente Mengen vom rohen Monostearin und von Stearinsäure (1 Mol. : 1 Mol.) vermischt in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer solange auf 150°—180° erhitzt, bis in einen kleinen als Vorlage dienenden graduirten Cylinder nahezu soviel Wasser überdestillirt war, als nach der Berechnung bei der Reaction entbunden werden musste.

Schon bei wenig über 100° beginnt die Reaction; die Flüssigkeit geräth allmählich ins Sieden und die entweichenden Gasblasen condensiren sich in den kälteren Theilen des Gefässes zu Wasser, das, mit etwas regenerirtem Glycerin vermischt in die Vorlage abfliesst. Um die Reaction im Gange zu erhalten, muss man die Temperatur zuletzt noch einige Zeit auf 180—200° erhöhen.

Sobald die berechnete Menge Wasser überdestillirt ist, hört auch die Gasentwicklung auf — zwei Kriterien für die Beendigung der Reaction. Ist die letztere gut verlaufen

so enthält das Produkt 75—80 % Distearin. Eine der berechneten näher kommende Ausbeute ist nicht wohl zu erzielen, da bei zu anhaltendem Erhitzen, besonders bei Anwendung noch höherer Temperaturgrade unter erneutem Wasseraustritt die Bildung von Polyglyceriden zu beginnen scheint.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Distearin, das wegen geringer Mengen capillarisch eingeschlossenen Glycerins in Aether noch sehr schwer löslich ist, wurde nun zur Reingewinnung des Distearins mit der 50—60fachen Mengen absoluten Alkohols erhitzt, wobei in der Regel die Hauptmenge des Distearins im geschmolzenen Zustande als braune ölige, schwerere Flüssigkeit zurückblieb, die übrige Masse mit brauner Farbe in Lösung ging; bei der Abkühlung der Flüssigkeit schied sich das gelöste Distearin als schmutzig-weisse, krümelig-flockige Masse wieder aus, während Monostearin und Stearinsäure zum grössten Theil gelöst blieben. Das Ungelöste und die Ausscheidung wurden durch Filtriren von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst, getrocknet, in warmem Petroleumaether gelöst und durch Behandeln der Lösung mit Kalkhydrat von Stearinsäure befreit. Das aus der heiss filtrirten Lösung sich ausscheidende Distearin wurde dann aus Petroleumaether so lange umkrystallisirt, bis der zuerst von etwa 65° an steigende Schmelzpunkt constant bei 76,5° blieb und die Krystallisation die reine charakteristische Form des Distearins zeigte. Der durch die Analyse gefundene Stearinsäuregehalt stimmte alsdann fast genau mit dem für Distearin berechneten überein.

1,0221 Grm. lieferten 0,9302 Grm. Stearinsäure = 91,01 %.

0,9843 Grm. lieferten 0,8946 Grm. Stearinsäure = 90,89 %; berechnet 91,03 %.

Das

Distearylglycerin

krystallisirt in ganz reinem Zustande aus heissem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen Büscheln wohl ausgebildeter glänzender Nadeln; aus warmem Aether, Petroleumaether, Benzol, Chloroform etc., in welchen Lösungs-

mitteln es sich viel leichter löst, scheidet es sich, wenn man die Lösung ruhig erkalten lässt, in oft bis über 3 Cm. im Durchmesser wachsenden, zarten sphärischen Aggregaten aus, die im Durchschnitt äusserst feine radiale Strahlen und schimmernde concentrische Ringe erkennen lassen. Ihre Structur wird durch die ausserordentlich regelmässige Anordnung radial gestellter, in concentrischen Schichten sich periodisch verzweigenden, feinster seideglänzender Nädelchen bedingt. Gegen Ende der Krystallisation erscheinen dann noch grössere sternförmig gruppirte Kryställchen und einzelne glänzende, oft korkzieherartig aufgerollte Bändchen. Unter dem Mikroskop betrachtet bestehen jene Bildungen aus meist büschelförmig vereinigten, schmalen linealförmigen Blättchen mit schief abgeschnittenen Enden. Im trockenen Zustande bildet das so krystallisirte Distearin eine leichte, schneeweisse atlasglänzende, asbestartig faserige Masse, die bei 76,5° schmilzt, bei 71,75° in Nadeln erstarrt.

Wie schon erwähnt, ist das Distearin in Alkohol sehr schwer löslich: es bedarf von dieser Flüssigkeit in der Siedhitze ungefähr 150 Theile zur Lösung und scheidet sich bei der Abkühlung wieder fast vollständig aus. Warmer Aether, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und ähnliche Lösungsmittel nehmen grosse Mengen Distearin auf, halten aber nach der Abkühlung einen geringen Theil davon gelöst. Eine Beimischung von Stearinsäure oder von Monostearin oder von beiden erhöht seine Löslichkeit, besonders in Alkohol, bedeutend; sein Schmelzpunct wird durch nur geringe Beimischungen sehr herabgedrückt. Während es aber von diesen beiden Verunreinigungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, eventuell Behandeln mit Kalk, sehr leicht zu trennen ist, lässt es sich von beigemischtem Tristearin nicht oder nur äusserst schwierig befreien, da letzteres mit dem Distearin fast gleiche Löslichkeit besitzt und auch ähnlich krystallisirt. So besass ein bei 58° schmelzendes Gemisch von Distearin und Tristearin, dessen Analyse einen Stearinsäuregehalt von 93,04% ergab, das also von beiden Körpern ungefähr gleiche Moleküle enhielt, nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren noch nahezu denselben Schmelzpunkt und

die gleiche Zusammensetzung, während seine Krystallform das eine Mal sich mehr der des Distearins (schmale Blättchen), das andere Mal der des Tristearins (rhombische Täfelchen) näherte, andere Male eine Krystallisation kaum zu erkennen war.

Das Distearin wird durch wässerige Alkalien nur äusserst schwierig angegriffen, von alkoholischen jedoch sehr leicht verseift.

Bei sehr anhaltendem Einheiten von trocknem Ammoniakgas in eine warme, nicht zu concentrirte Aethylätherlösung von Distearin fällt eine Ammoniumverbindung des Distearins, ein

Ammoniumdistearylglycerin

von der muthmaasslichen Zusammensetzung:

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35},\\O.NH_4\end{cases}$$

als schwerlöslicher, etwas voluminöser, aus feinen prismatischen Kryställchen bestehender Niederschlag aus, eine ziemlich unbeständige Verbindung, die schon beim Liegen an der Luft langsam Ammoniak ausgiebt, schneller an der Sonnenwärme sich zersetzt und besonders beim Erwärmen auf 100—120° das NH_3 vollständig verliert.

1,0635 Grm. allmählich, dann anhaltend auf 130° erhitzt, gaben 0,0275 Grm. NH_3 aus = 2,59 %; berechnet 2,65 %.

Der Rückstand lieferte 0,9272 Grm. Stearinsäure = 87,19 %; berechnet 87,05 %.

Eine dieser Ammoniumverbindung wahrscheinlich analog zusammengesetzte, jedoch nicht isolirte und analysirte

Natriumverbindung,

deren Constitution vielleicht die Formel

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\ONa\end{cases}$$

ausdrückt, entstand durch Digeriren einer warmen Lösung von Distearin in Benzol mit Stücken metallischen Natriums.

Die Natriumstücke lösten sich unter Wasserstoffentwicklung auf und bildeten um sich eine zuerst kleine, mehr und mehr wachsende Zone einer steif gallertigen opalisirenden Masse, in welche zuletzt die ganze Flüssigkeit verwandelt wurde. Die so gebildete Natriumverbindung zersetzte sich schon an der Luft durch deren Kohlensäure unter Bildung von Na_2CO_3 und Distearin. Durch andere Säuren wurde die Zerlegung in Natronsalz und Distearin fast momentan bewirkt.

Während aus diesen, den Metall-, speciell den Alkalialkoholaten analogen Verbindungen das Distearin sich unverändert wieder abspalten lässt, verhält es sich in einer andern Art von Verbindungen, den sogenannten gemischten Aethern, in denen die Stearinsäurereste einem andern Säurereste coordinirt sind, wesentlich anders: Zersetzende Agentien zerlegen den gemischten Aether in seine Componenten: Glycerin und Säuren, oder wenn die neu hinzugetretene Säure eine stärkere Verwandtschaft zum Glycerin hat (wie die Phosphorsäure), bleibt diese mit dem Glycerin zu einer Aethersäure verbunden, während die Fettsäure abgespalten wird.

Als Typus solcher gemischter Aether sei hier ein

Acetyldistearylglycerin

erwähnt, das, mehr zufällig, erhalten wurde durch Erhitzen von Distearin mit Anhydrid-haltigem Eisessig und Metaphosphorsäure auf 120°. Die letztere ist ohne Zweifel überflüssig, und Essigsäureanhydrid wirksamer als ein Gemisch von Eisessig und Anhydrid. Nachdem die warme Lösung von der halb geschmolzenen Metaphosphorsäure abgegossen worden war, das unveränderte Distearin bei der Abkühlung auskrystallisirt und die zuerst in Oeltropfen sich abscheidende Acetylverbindung erstarrt war, wurde die Ausscheidung kalt filtrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und mit lauwarmem Alkohol ausgezogen, wobei nur die Acetylverbindung und ganz geringe Mengen Distearin in Lösung gingen, welch' letztere sich bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur abschieden. Das alkoholische Filtrat schied bei stärkerer Abkühlung ziemliche Mengen einer krümelig-flocki-

gen Verbindung aus, die abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet wurde und sich als Acetyldistearin erwies, das wahrscheinlich mit geringen Mengen von Distearin und einer phosphorhaltigen Substanz verunreinigt war.

Behufs der Analyse wurde eine gewogene Menge mit wenig alkoholischer Natronlauge gekocht, die Seifenlösung mit etwas H_2O verdünnt, Alkohol möglichst vollständig verjagt, der Rückstand auf's Neue mit H_2O verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert. Abgeschiedene Stearinsäure abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, in Aether gelöst, Lösung auf einem gewogenen Schälchen verdampft, Rückstand gewogen. — Saures Filtrat mit Waschwässern in einem Kölbchen zur Austreibung der Essigsäure destillirt; Destillat in einer Lösung von Soda aufgefangen. Lösung concentrirt, zur Abscheidung der Hauptmenge Soda mit viel Alkohol gefällt, Filtrat mit alkoholischer Waschflüssigkeit zur Trockne verdampft, gepulverten Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen, Lösungen auf einem Uhrschälchen zur Trockne verdampft, Rückstand von CH_3COONa bei 110° getrocknet, gewogen. Spuren von Phosphor. Glycerin konnte nicht bestimmt werden.

1,0474 Grm. lieferten 0,8996 Grm. Stearinsäure = 87,9 %; berechn. 85,28 %, und 0,1204 Grm. $CH_3.COONa$ = 11,5 %; berechn. 12,31 %.

Das Acetyldistearin ist in warmem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, krystallisirt in undeutlichen Nadeln oder radialfaserigen Körperchen. Schmilzt bei etwa 28°—30° zu einem Oel, das wachsartig erstarrt. Bei niederer Temperatur reagirt es neutral, höchstens ganz schwach sauer, beim Erwärmen mit Wasser jedoch nimmt es deutlich saure Reaction an und lässt einen Geruch nach Essigsäure erkennen. Durch warme wässrige Natronlauge wird es ziemlich schwer, durch alkoholische schon bei mässiger Temperatur leicht verseift. Bei stärkerem Erhitzen für sich bräunt es sich und giebt Essigsäuredämpfe und wahrscheinlich auch Acroleïn aus.

Dass Monostearin vielleicht in höherem Masse befähigt ist, ähnliche Verbindungen zu bilden, wie das Distearin, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Obwohl in den Mutterlaugen von dem auf den vorhergehenden Seiten abgehandelten Distearin — wir wollen es der Kürze halber mit dem Vorzeichen „α“ versehen — aller Wahrscheinlichkeit nach ein anderer isomerer, vielleicht mit der von Berthelot als Distearin bezeichneten, bei 58°

schmelzenden, in mikroskopischen Blättchen krystallisirenden Substanz identischer secundärer Stearinsäureglycerinäther neben andern leicht löslichen Verbindungen enthalten war, so gelang es doch nicht, einen Körper von constanten Eigenschaften und der Zusammensetzung des Distearins zu isoliren. Möglich, dass das isomere Distearin wegen gleicher Löslichkeit und ähnlicher Krystallisation von den Monostearinen ebenso schwer zu trennen ist, wie das α-Distearin vom Tristearin — jedenfalls standen aber die gewonnenen, meist unvollkommen in dendritisch verzweigten Büscheln von gekrümmten Nadeln oder in rundlichen Blättchen krystallisirenden neutralen Ausscheidungen, deren Schmelztemperaturen zwischen 45—55° schwankten, in ihrem Stearinsäuregehalt in der Mitte zwischen Mono- und Distearin oder angenähert an Distearin und konnten α-Distearin oder Tristearin nicht wohl enthalten.

So wurde denn auf die Isolirung des isomeren Distearins verzichtet, und beschränkten sich die weiteren Versuche auf die synthetische Verarbeitung des α-Distearins.

Darstellung der α-Distearylglycerinphosphorsäure.

Nachdem der Versuch gelehrt hatte, dass durch Einwirkung von feingestossener Metaphosphorsäure auf Distearin bei etwa 120° sich zwar Distearylglycerinphosphorsäure bildet, die von dieser Verbindung gewonnene Menge aber nur eine sehr geringe ist, wurde beobachtet, dass bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die gewünschte Einwirkung viel schneller vor sich geht, indem sich nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\OH\end{cases} + P_2O_5$$

$$= C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\end{cases}\quad C_3H_5\begin{cases}O\,.\,CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\quad CO\,.\,C_{17}H_{35}\\O\end{cases} + PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\quad PO\begin{cases}\\\\O\end{cases}$$

neben Distearylglycerinphosphorsäure vermuthlich auch ein Metaphosphorsäure-Distearylglycerinäther bildet, der beim

Behandeln mit wasserhaltenden Lösungsmitteln unter Aufnahme von einem Molekül Wasser auch in Distearylglycerinphosphorsäure übergeht.

Die aus dem α-Distearin hervorgehende Säure möge von einer andern isomeren als α-Distearylglycerinphosphorsäure unterschieden werden.

Geschmolzenes α-Distearin (etwa 20 Grm.) wurde mit der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Phosphorsäureanhydrid möglichst innig vermengt einige Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Die anfangs weissliche Masse von dünnbreiiger Consistenz wurde sehr bald zäh und steif und nahm eine bräunliche Färbung an. Von den verschiedenen Methoden, die zur Isolirung der im Product enthaltenen Distearylglycerinphosphorsäure angewendet wurden, erwies sich die folgende als die vortheilhafteste und bequemste: Das Product wurde unter kaltem 80—85 proc. Alkohol möglichst vollständig zerdrückt und mit lauwarmem Alkohol einige Zeit digerirt, wobei der Metaphosphorsäureäther sich in die Aethersäure umwandeln konnte und alle überschüssige Phosphorsäure als $PO(OH)_3$ in Lösung ging; der Rückstand enthielt dann neben unverändertem Distearin die Hauptmenge der Distearylglycerinphosphorsäure und konnte durch Filtriren und Auswaschen mit kaltem Alkohol vor der weiteren etwa zersetzenden Einwirkung der überschüssigen Phosphorsäure geschützt werden. Der Rückstand wurde nun wiederholt mit viel heissem Alkohol ausgezogen, die heissen Lösungen wurden abgegossen und mit überschüssiger feingepulverter Soda unter häufigem Umschütteln so lange erhitzt, bis die Anfangs stark saure Reaction der Flüssigkeit in eine alkalische übergegangen war. Kohlensäureentwickelung kündigte die Zersetzung der Soda an; zugleich wurde das zuerst pulverige Natronsalz unter bedeutender Volumenvergrösserung zäh und ballte sich zu klebrigen Klumpen zusammen. Als die Gasentwickelung aufgehört und die Lösung alkalische Reaction angenommen hatte, wurde heiss filtrirt und das auf dem Filter zurückbleibende Salzgemenge mit heissem Alkohol gewaschen. Das letztere enthielt nun neben viel kohlensaurem, etwas phosphorsaurem und (?) glycerinphos-

phorsaurem Natron fast die ganze Menge der in Lösung gewesenen Distearylglycerinphosphorsäure in Gestalt ihres in Alkohol sehr schwer löslichen Natronsalzes, während alle leichter löslichen Produkte, wie Distearin und Seifen im heissen Alkohol gelöst geblieben waren. Eine kleine Menge des Natronsalzes schied sich noch, durch Distearin und Seife verunreinigt, beim Abkühlen der Lösung aus.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil der Distearylglycerinphosphorsäure war beim Digeriren des ursprünglichen Productes mit lauwarmem Alkohol in Lösung gegangen und wurde ebenfalls mittelst Soda abgeschieden.

In den alkoholischen Filtraten war neben Seife, etwas Stearinsäureäthyläther und einer in schönen Blättchen krystallisirenden bei ca. 60° schmelzenden neutralen Substanz das leicht lösliche Natronsalz einer phosphorhaltigen Säure, vielleicht der isomeren Distearylglycerinphosphorsäure, enthalten; es gelang jedoch nicht, diese Verbindung von der Seife zu trennen.

Die vereinigten, das α-distearylglycerinphosphorsaure Natron enthaltenden Salzgemenge wurden nun getrocknet und mit heissem Petroleumäther oder Benzol so lange ausgezogen, bis sich Nichts mehr löste. Die heiss filtrirten Lösungen schieden bei der Abkühlung das noch nicht ganz reine neutrale Natronsalz als undeutlich krystallinischen fettähnlichen Niederschlag ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus denselben Lösungsmitteln konnte es als ziemlich gut krystallisirende Verbindung leicht rein erhalten werden.

Aus dem Natronsalz die Säure frei zu machen gelingt kaum, ohne dass ein Theil derselben sich zersetzt. Am besten verfährt man auf folgende Weise: Man erwärmt das gepulverte Natronsalz mit wenig Eisessig, wobei es sich leicht und vollständig löst, lässt durch Abkühlung die Säure auskrystallisiren, übergiesst den Krystallbrei mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelt das Ganze tüchtig durch, lässt die Flocken der Säure sich absetzen, hebt die saure Flüssigkeit ab, decantirt den Rückstand mit Wasser und befreit ihn durch Filtriren und Auswaschen so gut es geht von der sauren Flüssigkeit. Das Filtriren lässt sich in der Regel

sehr schlecht ausführen, da die halbgequollene Säure die Poren des Papieres schnell verstopft.

Durch Schütteln des Rückstandes mit Aether wird die Säure gelöst und hinterbleibt beim Verdampfen der Aetherlösung als weisser, wachsähnlicher Rückstand.

Die Distearylglycerinphosphorsäure lässt sich vortheilhaft auch mit Hülfe ihres Ammonsalzes isoliren. Man erwärmt den durch lauwarmen Alkohol von der Phosphorsäure und durch Trocknen vom Alkohol befreiten Rückstand mit viel Petroleumäther oder Benzol, giesst die Lösung ab, lässt durch Abkühlung unverändertes Distearin auskrystallisiren, filtrirt und leitet in das bräunliche saure Filtrat, nachdem man es mässig erwärmt hat, einen Strom trocknen Ammoniakgases, der alsbald eine mehr oder weniger deutlich krystallinische Fällung bewirkt. Diese vermehrt sich bei der Abkühlung der Lösung noch und stellt nach dem Filtriren und Auswaschen eine gelblich graue, stark alkalisch reagirende Masse dar, die, wenn sie vom Lösungsmittel frei ist, bei Wasserbadtemperatur noch nicht schmilzt. Sie besteht aus distearylglycerinphosphorsaurem Ammon, das durch etwas stearinsaures Ammon und das Ammonsalz einer zwar isolirten, aber nicht näher untersuchten, in prächtigen Nadeln krystallisirenden, bei 84° schmelzenden, phosphorarmen oder phosphorfreien fettähnlichen Säure verunreinigt ist, aus welcher sich keine Stearinsäure abspalten lässt. Von beiden Beimischungen kann das distearylglycerinphosphorsaure Ammon durch heissen Alkohol leicht getrennt werden; es hinterbleibt zum grössten Theil als halbgeschmolzener schwerlöslicher Rückstand und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether leicht rein erhalten. Bei anhaltendem Erhitzen dieses Ammonsalzes auf 130°—140° hinterbleibt nun die freie Säure, als geschmolzene, wachsartig erstarrende Masse; doch scheint sie auch hier geringe Zersetzung zu erleiden.

Die *α*-Distearylglycerinphosphorsäure

stellt, aus Lösungen krystallisirt, eine weisse, leichte, fettähnliche Masse dar, welche beim Erwärmen, bei etwa 55° bis 56° butterartig weich wird, bei 62,5° zu einem klaren

Syrup schmilzt, der bei etwa 63,5° dünnflüssig ist. Bei 61° fängt die geschmolzene Säure bei der Abkühlung an zu krystallisiren und erstarrt bei niederer Temperatur unter beträchtlicher Contraction zu einer weissen wachsartigen Masse. Sie reagirt auf blauem Lackmuspapier geschmolzen, besonders beim Befeuchten mit Wasser, von dem sie leicht benetzt wird, stark sauer. Eine Probe auf einem Uhrschälchen zu einer dünnen Schicht geschmolzen und nach dem Erstarren mit Wasser befeuchtet, quillt unter bedeutender Vergrösserung der Fläche auf zu einer granulirten, vielfach gefalteten Haut, die keine krystallinische Structur mehr erkennen lässt. Die Säure ist in warmem Wasser und verdünnter Essigsäure unter vorangehender Quellung etwas löslich, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in wässerigen, schwer löslich in alkoholischen Alkalien; sehr leicht löst sie sich in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol etc., aus welchen Lösungsmitteln sie sich in äusserst feinen Nadeln dergestalt voluminös ausscheidet, dass die Lösungen, selbst bei geringer Concentration bei der Abkühlung zu einem kleisterartigen Magma gestehen können. Sie wird aus wässerigen Alkalisalzlösungen durch verdünnte Säuren in compacten voluminösen, opalisirenden Flocken abgeschieden, die nur schwer und nicht ohne Zersetzung zum Schmelzen zu bringen sind und bei der Abkühlung in der Flüssigkeit untersinken. Sowohl beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, wie auch in überschüssiges Alkali oder kohlensaures Alkali enthaltenden Lösungen zersetzt sie sich ziemlich leicht in Glycerinphosphorsäure, resp. Glycerin und Phosphorsäure, und in Stearinsäure, welche, aus der Seifenlösung abgeschieden, im Gegensatz zur Distearylglycerinphosphorsäure, ein geringeres specifisches Gewicht hat, als die wässerige Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung der Säure zersetzt leicht die kohlensauren Alkalien und löst die Oxyde einiger Schwermetalle unter Bildung schwerlöslicher neutraler Salze. Auch in Aether gelöst treibt die Säure aus Carbonaten Kohlensäure aus. Die Lösungen der neutralen Alkalisalze reagiren alkalisch, die der sauren neutral. Das Ammonsalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Hinterlassung

der freien Säure. Obgleich diese schon bei 150° sich zu zersetzen beginnt, so lässt sie sich doch bei raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen in kleinen Mengen zum grossen Theil unzersetzt verflüchtigen, wenigstens hinterbleibt dann nur ein geringer, an Phosphorsäure armer kohliger Rückstand, während das anscheinend homogene, schwach gefärbte, krystallinisch erstarrende Destillat reichliche Mengen Phosphorsäure enthält. Auch bei starkem Erhitzen der Salze geht ein grosser Theil der Phosphorsäure in flüchtiger Verbindung fort, so dass zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in diesen Verbindungen die Methode der Veraschung nicht anwendbar ist, selbst bei Gebrauch eines grossen Ueberschusses von Soda und Salpeter.

Sowohl die Säure, wie ihre Salze verbrennen mit leuchtender, grünlich gesäumter Flamme.

Von der schon früher angewendeten analytischen Methode der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses der Zersetzungsprodukte wurde, da sie in unserem Falle über die Constitution der Verbindungen einen viel sicheren Aufschluss ertheilt, als die Elementaranalyse, auch bei den im Folgenden mitgetheilten Analysen der Distearylglycerinphosphorsäure und einiger Salze derselben Gebrauch gemacht.

Die Spaltung der Verbindung wurde entweder, wie in Analyse II, III, IV und V, durch Kochen derselben mit alkoholischer Kalilauge oder, wie in Analyse VI, bequemer durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und anhaltendes Erhitzen der abgeschiedenen Säure mit conc. ClH-Säure bewirkt. Die abgespaltene Stearinsäure wurde wie gewöhnlich bestimmt, die Phosphorsäure, nach geeigneter Zerstörung der Glycerinphosphorsäure, als phosphormolybdänsaures Ammon gefällt, der Niederschlag wiederholt decantirt, in NH_3 gelöst und auf's Neue mit $NO_2.OH$ ausgefällt, dann filtrirt, mit verdünnter $NO_2.OH$ auf dem Filter ausgewaschen, bei 110° getrocknet, in NH_3 gelöst und die Lösung unter häufigem Zusatz von NH_3-Wasser auf gewogenem Uhrschälchen zur Trockne verdampft. Der aus molybdänsaurem und phosphorsaurem Ammon bestehende Rückstand wurde, nach anhaltendem Trocknen im Exsiccator, gewogen. Er enthält 1,532 % P.[1])

[1]) Diese von O. Hehner, Zeitschr. für analyt. Chem. **20**, 292, angegebene Methode, welche mittelst der Magnesiamethode controlirt wurde und mit dieser in allen Fällen gut übereinstimmende Resultate lieferte, eignet sich besonders für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure.

I. Ammonsalz.

0,3345 Grm. mehrere Stunden lang auf 140°—150° erhitzt, gaben 0,0161 Grm. NH_3 = 4,81 %: berechnet 4,88 %; und hinterliessen 0,3184 Grm. freie Säure, die in (II) analysirt wurde.

II. Freie Säure.

0,3172 Grm. lieferten 0,2575 Grm. Stearinsäure = 81,18 %; berechnet 80,68 %; und 0,8401 Grm. molybdänsaures und phosphorsaures Ammon = 0,01287 Grm. P = 4,06 %; berechnet 4,20 %.

III. Ammonsalz.

0,4180 Grm. lieferten 0,3215 Grm. Stearinsäure = 76,91 %; berechnet 76,88 %.

P-Bestimmuug missglückt.

IV. Natronsalz.

0,0933 Grm. lieferten 0,0705 Grm. Stearinsäure = 75,56 % und 0,2400 molybdänsaures und phosphorsaures Ammon = 0,003741 Grm. P = 4,01 %.

V. 0,1322 Grm. lieferten 0,1019 Grm. Stearinsäure = 77,08 % und 0,3706 Grm. P-Ammonsalz = 0,005676 Grm. P = 4,28 %.

VI. 0,2695 Grm. lieferten 0,2031 Grm. Stearinsäure = 75,37 %, 0,0291 Grm. $Na_4P_2O_7$ = 18,01 % und 0,7416 Grm. P-Ammonsalz = 0,01136 Grm. P = 4,22 %.

	Berechnet.	Gefunden.		
		IV.	V.	VI.
Stearinsäure	76,07	75,56	77,08	75,37
$Na_4P_2O_7$	17,78	—	—	18,01
P	4,15	4,01	4,28	4,22

Es möge an dieser Stelle gleich ein von der α-Distearylglycerinphosphorsäure sich ableitendes

α-Distearylglycerinphosphorsäurechlorid

beschrieben werden, das am besten erhalten wurde durch mehrstündiges Erhitzen von α-Distearin (4 Theile) mit Phosphoroxychlorid (1 Theil). Das Distearin bildete mit $POCl_3$ beim Erwärmen zunächst eine farblose Lösung, bei stärkerem Erwärmen begann eine lebhafte Salzsäureentwickelung, und die Flüssigkeit bräunte sich immer mehr, bis sie ganz braun und undurchsichtig wurde. Als die Reaction beendet schien, wurde das Product durch einen anhaltend durch die bei 24°—30° noch flüssige Masse geleiteten trocknen Luftstrom möglichst vollständig von ClH und $POCl_3$ befreit

und mit wenig warmem Aethyläther übergossen, der es bis auf einen dunklen Rückstand von Phosphorsäure und Glycerinphosphorsäure auflöste. Die schwarze undurchsichtige Lösung, welche ebenso schwarz filtrirte und durch Thierkohle nicht im Mindesten zu entfärben war, gab, mit dem etwa doppelten Volum absoluten Alkohols versetzt, eine starke, feinkörnige, dunkelbraune Fällung, von welcher die nur noch ganz schwach gefärbte Lösung durch Filtriren leicht zu trennen war. Das saure ätheralkoholische Filtrat wurde nun auf einer flachen Uhrschale im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali eindunsten gelassen und hinterliess einen geringen Rückstand in Gestalt sehr leicht schmelzender weisslicher Krusten und Warzen, die von einem stark sauren, farblosen Syrup durchtränkt waren und unter dem Mikroskop schöne dreieckige Krystallblättchen erkennen liessen. Der fettartige Bestandtheil löste sich sehr leicht in wenig Aether, während der syrupöse Theil (Phosphorsäure etc.) ungelöst zurückblieb. Die nur schwach saure Aetherlösung, auf einem Uhrschälchen unter einer Glocke mit Paraffinspänen und Schwefelsäure verdampft, hinterliess einen weissen schön krystallisirten Rückstand, eine Verbindung, welche, wie die qualitative Untersuchung zeigte, neben Stearinsäure viel Phosphorsäure und Chlor enthielt.

Im günstigsten Falle wurden aus 10 Grm. α-Distearin 0,93 Grm. der Verbindung erhalten.

Die Resultate der Analysen, von denen zwei in der Weise ausgeführt wurden, dass, nach vorsichtigem Veraschen der Substanz mit Soda und Salpeter in der Schmelze Phosphor und Chlor bestimmt wurden, während bei der dritten nach dem Verseifen der Verbindung mit alkoholischer Natronlauge neben Phosphor und Chlor auch die Stearinsäure bestimmt werden konnte — sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit für die Annahme, dass die Verbindung das Chlorid der α-Distearylglycerinphosphorsäure ist.

I. 0,3483 Grm. lieferten 0,1010 Grm. Ag = 0,0332 Grm. Cl = 9,53 % und 0,0505 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,01414 Grm. P = 4,09 %.

II. 0,2212 Grm. lieferten 0,0634 Grm. Ag = 0,02084 Grm. Cl = 9,42 % und 0,0334 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,009328 Grm. P = 4,22 %.

III. 0,2183 Grm. lieferten 0,1661 Grm. Stearinsäure = 76,09 %, 0,0323 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0090207 Grm. P = 4,13 % und 0,0855 Grm. AgCl = 0,02114 Grm. Cl = 9,64 %.

Für Distearylglycerinphosphorsäurechlorid wurden

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Stearinsäure	76,65	—	—	76,09
P	4,18	4,09	4,22	4,13
Cl	9,58	9,53	9,42	9,69

Die Eigenschaften des Chlorids sind folgende:

Es ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. sehr leicht löslich und krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in schönen keilförmigen dreieckigen Blättchen, die bei ungefähr 24° zu einem farblosen, bei der Abkühlung krystallinisch erstarrenden Syrup schmelzen. Es ist etwas hygroskopisch und äusserst leicht zersetzlich. Mit Wasser befeuchtet ertheilt es demselben stark saure Reaction, indem es sich mit demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell beim Erwärmen, in Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Eine ähnliche Zerlegung erfährt es auch für sich auf 100° erhitzt. Die erst homogene klare Flüssigkeit wird beim Erhitzen unter Bräunung trübe und emulsionsähnlich und scheidet sich in zwei Schichten, von denen die eine krystallinisch erstarrt (Stearinsäure), die andere syrupöse um die erstarrten Tropfen einen Hof bildet; Salzsäure geht fast vollständig fort. Auch beim Erwärmen mit Alkohol wird das Chlorid zersetzt; daher wohl die geringe Ausbeute. Wegen der besonderen Spaltungsweise ist aus dem Chlorid eine Distearylglycerinphosphorsäure nicht zu erhalten; an seiner leichten Zersetzlichkeit scheiterten auch alle weiteren synthetischen Versuche.

Von den

Salzen der α-Distearylglycerinphosphorsäure

wurden folgende dargestellt.

Am besten untersucht ist das

neutrale Natronsalz.

Es scheidet sich aus warmem Aether, Petroleumäther, Benzol, in welchen Flüssigkeiten es sich ziemlich leicht löst,

in weissen Flocken aus, welche aus mikroskopischen prismatischen Kryställchen bestehen. Mit Alkohol erhitzt schmilzt es zu einem zähen Syrup, von dem sich nur sehr geringe Mengen lösen. In warmem Wasser ist es ziemlich leicht, in kaltem nur sehr wenig löslich. Die Lösungen, aus denen es sich in Flocken abscheidet, reagiren deutlich alkalisch und schäumen ähnlich einer Seifenlösung. Auf etwa 180° bis 200° erhitzt schmilzt es zu einem klaren Syrup, der zu einer durchscheinenden, bisweilen auch durchsichtigen, undeutlich krystallinischen, spröde porcellan- oder glasartigen Masse erstarrt. Diese quillt mit Wasser befeuchtet nach längerem Stehen auf, besonders bei gelindem Erwärmen, und verwandelt sich allmählich in ein Conglomerat von kugeligen Körperchen: eine Erscheinung, welche nicht wenig an die als „myeline" bezeichneten Quellungsformen des Lecithins erinnert.

Etwas leichter löslich und von neutraler Reaction, dem neutralen aber sehr ähnlich ist das saure Salz, das aus überschüssige Säure enthaltenden Lösungen sich ausscheidet, sich auch bildet, wenn man das neutrale Salz in heissem Alkohol löst, dem man einen Ueberschuss von Eisessig zugesetzt hat. Es zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser in neutrales Salz und freie Säure.

Das Kalisalz,

durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholicher Kalilauge erhalten, krystallisirt etwas besser, als das Natronsalz, in mikroskopischen Nadeln oder Blättchen und scheint in Alkohol etwas leichter löslich, sonst dem Natronsalz sehr ähnlich.

Das Ammonsalz

krystallisirt ebenfalls in Nadeln oder Blättchen und erleidet bei längerem Erhitzen in Lösung eine Dissociation, indem Ammoniak sich verflüchtigt und die Lösung mehr und mehr saure Reaction annimmt. Beim Erhitzen auf 130°—150° schmilzt es zunächst und giebt unter Schäumen allmählich sein Ammoniak vollständig aus, wobei die freie Säure hinterbleibt. Es ist in Aether und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Das Kalksalz

wird durch Chlorcalcium aus wässeriger Lösung des Natronsalzes als voluminöser amorpher, aus alkoholischer Lösung als undeutlich krystallinischer Niederschlag gefällt, der in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich zu sein scheint.

Das Eisenoxydsalz

fällt als rothbrauner amorpher,

das Eisenoxydulsalz

als weisslicher flockiger Niederschlag beim Vermischen der wässerigen Natron- oder Kalisalzlösungen mit Eisen-Salzlösungen aus.

Das Kupfersalz

fällt aus wässerigen Lösungen als in Wasser unlöslicher hellblauer flockiger, aus alkoholischer Lösung als grünlichblauer undeutlich krystallinischer, in Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag aus und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nicht.

Das Bleisalz

wird beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Natronsalzes mit einer Lösung von essigsaurem Blei als schwerer weisser flockiger, unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen nicht zersetzt.

Das Silbersalz

bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Ag_2O und scheidet sich als schwerlösliche Verbindung in feinen weissen Flocken aus, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Aus wässeriger Alkalisalzlösung mit $NO_2.OAg$ gefällt, erhält man es als gelblichweissen flockigen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von schwarzem Ag_2O zersetzt.

Das Quecksilberoxydulsalz

ist dem Silbersalz sehr ähnlich, zersetzt sich auch beim Kochen, unter Abscheidung von schwarzem Hg_2O.

Die Darstellung der Neurinsalze wurde nicht versäumt. Das

neutrale Neurinsalz

bildete sich beim Erwärmen von Distearylglycerinphosphorsäure mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem

Neurin in alkoholischer Lösung und hinterblieb beim Eindampfen derselben als etwas hygroskopischer, mit Wasser quellender, stark alkalisch reagirender, undeutlich krystallisirender Rückstand. Dieser löste sich leicht in Aether (bis auf eine geringe Menge kohlensauren Neurins), sowie in Alkohol und in Wasser. Aus letzterem schied sich das neutrale Neurinsalz im gequollenen Zustande aus, die alkoholische und die Aetherlösung gestanden zu einem Brei von voluminösen Flocken, die unter dem Mikroskop feine Nadeln erkennen liessen.

Als dem Lecithin isomere Verbindung beansprucht das

saure distearylglycerinphosphorsaure Neurin

von der Zusammensetzung

$$C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\O\end{cases}$$
$$PO\begin{cases}OH\\O.N\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{cases}\end{cases}$$

ein besonderes Interesse.

Es wurde erhalten durch Digestion von α-Distearylglycerinphosphorsäure mit einer alkoholischen Lösung von kohlensaurem Neurin, welche soviel Neurin enthielt, dass sich mit der angewendeten Säuremenge gerade das saure Salz bilden musste. Nachdem sich unter lebhafter CO_2-Entwickelung alle Säure gelöst hatte, wurde die Lösung auf einer Uhrschale eingedampft, wobei das saure Neurinsalz als homogener, schwach alkalisch reagirender, dicklicher, bei der Abkühlung undurchsichtig werdender und zu einer zäh wachsartigen Masse erstarrender Rückstand hinterblieb, welcher in warmem Alkohol leicht löslich war und mit Wasser unter theilweiser Lösung, besonders beim Erwärmen, kleisterartig-schleimig quoll. Die gequollene Masse zeigte unter dem Mikroskop nur rundliche Körperchen, die mit den „Myelinformen“ des quellenden Lecithins kaum eine Aehnlichkeit hatten. — Die alkoholische Lösung des Salzes gab, mit alkoholischem

$PtCl_4 . 2ClH$ versetzt, eine starke dotterfarbene flockige Fällung, die, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, nichts Anderes war, als in Aether und Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches salzsaures Neurin-Platinchlorid, verunreinigt durch mit niedergerissene Mengen von Distearylglycerinphosphorsäure.

Das saure distearylglycerinphosphorsaure Neurin hatte also unter dem Einflusse der im Platinchlorid enthaltenen Salzsäure eine Zersetzung erlitten, welche durch die Gleichung:

$$2\ C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\O\end{cases}PO\begin{cases}OH\\O.N\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{cases}\end{cases} + PtCl_4 . 2ClH$$

$$= 2\ C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\O.CO.C_{17}H_{35}\\O\end{cases}PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \left[\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{matrix}\right\}N.Cl\Bigg]_2 PtCl_4$$

ausgedrückt wird.

Da Lecithin unter den gleichen Bedingungen eine in Alkohol unlösliche, in Aether und Chloroform leicht lösliche Platinchloridverbindung liefert, welche auf 2 Moleküle salzsaures Lecithin 1 Molekül Platinchlorid enthält, so kann die beschriebene Verbindung mit Lecithin nicht identisch, sondern nur isomer sein, und so ist durch ihre Darstellung wenigstens der negative Beweis dafür geliefert, dass das Lecithin nicht eine salzartige Verbindung der Distearylglycerinphosphorsäure mit Neurin ist. Vielmehr gewinnt hiermit die Annahme Strecker's an Wahrscheinlichkeit, dass im Lecithin das Neurin durch den Sauerstoff des Hydroxyls der Oxäthylgruppe mit dem Phosphorsäurerest der Distearylglycerinphosphorsäure copulirt ist.[1])

Mannichfaltige Versuche wurden angestellt, das Neurin,

[1]) Bei anhaltendem Erhitzen des dem Lecithin isomeren Salzes fand keine moleculare Umlagerung statt, wohl aber, unter Auftreten des Geruchs nach Trimethylamin, eine theilweise Zersetzung.

resp. seine Componenten oder auch die Vinylbase, in diese ätherartige Verbindung mit der Distearylglycerinphosphorsäure zu zwingen — sie blieben aber alle erfolglos. Sie scheiterten zumeist an der leichten Zersetzlichkeit der Säure oder an dem Umstande, dass sich — merkwürdiger Weise — Salze der Distearylglycerinphosphorsäure, ja selbst das Silbersalz, mit Halogenverbindungen des Neurins nicht umsetzten.

Einige Beobachtungen über das krystallographische Verhalten verschiedener Neurinverbindungen mögen an dieser Stelle noch Erwähnung finden.

Das sehr hygroskopische salzsaure Neurin, wie auch die kohlensaure und die freie Base sind dimorph. Zwar krystallisiren sie in der Regel in schönen langen Nadeln, sie wurden aber auch unter gewissen Umständen in dünnen rhombischen Blättern erhalten, an deren Stelle nach einiger Zeit Büschel sehr zerfliesslicher Nadeln traten.

Das nicht zerfliessende Jodid des salzsauren Neurins

$$\left.\begin{matrix} J.C_2H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N.Cl,$$

das sich bei der Einwirkung starker, bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht rauchender JH-Säure bildete, krystallisirte aus Wasser und Alkohol, in welchen beiden Flüssigkeiten es besonders in der Wärme leicht löslich ist, aus heisser Lösung in Prismen, aus kalter Lösung beim Verdunsten in rhombischen Blättern.

Das in Wasser und Alkohol schwerlösliche Jodid des JH-sauren Neurins

$$\left.\begin{matrix} J.C_2H_4 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N.J,$$

das sich bei der obigen Einwirkung nur in geringer Menge bildete, wurde nur in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern erhalten.

Einen interessanten Trimorphismus zeigte das salzsaure Neurin-Platinchlorid.

1) In prächtigen orangefarbenen Prismen krystallisirt die Verbindung bei der Abkühlung der warm gesättigten Lösung,

2) in rothbraunen rhombischen Tafeln aus einer gesättigten Lösung von gewöhnlicher Temperatur beim Eindunsten derselben,

3) in schönen regulär-oktaëdrischen Krystallen scheidet sie sich aus einer warm gesättigten, etwa 15% Alkohol enthaltenden Lösung bei der Abkühlung und beim Verdunsten der Mutterlauge. — Alle 3 Formen krystallisiren ohne Wasser.

Sowohl die Prismen, wie die Oktaëder verwandeln sich, wenn sie nicht vollkommen von der Mutterlauge befreit wurden, sehr leicht in rhombische Tafeln.

Sehr schön lässt sich die Umwandlung der Prismen mit Hülfe des Mikroskopes verfolgen:

Ein Tropfen der warm gesättigten Lösung, auf einem Uhrschälchen zur Krystallisation gebracht, zeigt zunächst die prächtigsten, vom Rande des Tropfens nach der Mitte zu anschiessenden Nadeln. Sobald diese am einen Ende zu wachsen aufgehört haben, beginnen sie am andern entweder von selbst oder bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstande, plötzlich sich umzuwandeln, wobei der molekulare Zerfall wie eine Welle vom einen Ende der Krystallmasse zum andern sich fortpflanzt. Bei der beginnenden Umwandlung beobachtet man am einen Ende einer Krystallnadel eine Auflösung und fast zugleich schon die Ausscheidung der neuen Krystallform. Die zwischen dem sich auflösenden Krystallende und dem sich neu bildenden Krystall entstandene Lücke scheint nun mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit zum andern Ende fortzurücken, und in dem Masse, als sich vor derselben das Prisma auflöst, scheiden sich hinter derselben schön ausgebildete, meist compacte rhombische Tafeln aus, die, in der Richtung der Makrodiagonale aneinander gereiht, im Allgemeinen noch die Lage des früheren Prismas innehaben. Grössere Prismen behalten im Ganzen ihre Gestalt bei, zeigen aber, anstatt der erst spiegelglatten, nach der Umwandlung facettirte, aus rhombischen Felderchen zusammengesetzte Flächen.

Bei stärkeren Nadeln läuft die Umwandlungswelle langsam, bei schwächeren viel schneller ab; bei sehr feinen Nadeln erfolgt der Zerfall der Krystallmasse wie mit einem Schlage. Bei einer ungenügenden Menge des Lösungsmittels findet die Umwandlung nur mangelhaft statt; die Nadeln werden plötzlich von parallelen, zur Hauptaxe schief gerichteten Furchen und Spalten durchsetzt.

Es lässt sich hier ohne Zwang die Beschreibung der Platinchloriddoppelsalze zweier anderer Stickstoffbasen anfügen, die bei der Darstellung des Neurins[1]) in geringen Mengen als Nebenproducte gewonnen wurden.

Die eine Verbindung bildete in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol unlösliche, zerfliessliche Oktaëder mit abgerundeten Kanten und trichterförmig vertieften Flächen. Die Krystalle waren sehr durchsichtig und glänzend, von hell gelbbrauner Färbung und bildeten, in der Richtung der Axen mit einander verwachsen, sehr regelmässig rechtwinklig verzweigte Reihen, bisweilen aber auch regelmässige hexagonale Figuren, die wohl durch Aneinanderlagerung der Kryställchen in der Richtung der trigonalen Zwischenaxen des Oktaëders entstanden sind. Wegen der ziemlich starken Hygroskopicität und der schon bei etwa 100° erfolgenden theilweisen Zersetzung der Verbindung konnte ihr Platingehalt nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Der relativ hohe Pt-Gehalt (gefunden 34—35% Pt), sowie das Auftreten eines bitter alkoholischen und zugleich ammoniakalischen Geruches beim Erhitzen spricht jedoch für die Annahme, dass in diesem oktaëdrischen Doppelsalze die Platinverbindung irgend eines Amines vorliegt.

Ein anderes Platindoppelsalz, viel schwerer löslich, als die Neurinverbindung, dem Neurinplatinsalmiak sonst aber ähnlich, krystallisirte in linsenförmigen, meist in der Sechs-

---

[1]) Das Neurin wurde nicht synthetisch, sondern, im Wesentlichen, nach der Vorschrift von Diaconow (Jahresber. d. Chem. 1867, 776) aus Hühner-Eidotter dargestellt. Ich gewann aus 3 Kilo Dottermasse bei möglichst vollkommener Erschöpfung des Materials 48—52 Grm. ClH-Neurinplatinchlorid, woraus sich für die Dottermasse ein Lecithingehalt von 4,2—4,4 % berechnet.

zahl radial um eine gemeinsame Axe gestellten, unter Winkeln von 60° zwillingsartig verwachsenen, dunkelrothbraunen Blättern, und kann wohl als der Platinsalmiak einer dem Neurin homologen (und zwar höheren homologen) Base betrachtet werden; es hinterliess nämlich bei der Veraschung 31,3% Platin, also beträchtlich weniger als das ClH-Neurinplatinchlorid, das 31,98% Pt enthält.

Das Auftreten einer solchen Base unter den Zersetzungsproducten des Lecithins würde es sehr wahrscheinlich machen, dass sich im Organismus auch Lecithine bilden, die an Stelle des Neurins höhere Homologe desselben enthalten.

Anhang.

Es sei mir gestattet, in den folgenden Blättern noch eine Anzahl Verbindungen zu beschreiben, welche, zum Theil zur Distearylglycerinphosphorsäure in einer gewissen Beziehung stehend, nicht ganz ohne theoretisches Interesse sind.

Zunächst sei zweier phosphor- und stearylhaltiger Säuren Erwähnung gethan, von denen die eine als solche, die andere in Gestalt ihres Natronsalzes erhalten und untersucht wurde und die, trotz vermuthlich ähnlicher chemischer Zusammensetzung, in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten merkwürdige Gegensätze erkennen lassen.

1) Eine phosphor- und stearylhaltige, wie ihr Natronsalz in Wasser leicht lösliche Säure, bildete sich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure auf nicht ganz reines Distearin. Distearin wurde mit etwa der halben Gewichtsmenge feingestossener PO_2OH anhaltend im verschlossenen Kölbchen auf 120°—150° erhitzt und das Ganze öfters umgeschüttelt. Nach etwa 8 Stunden konnte die geschmolzene, gebräunte Masse, vollkommen frei von PO_2OH-Theilchen, von dem zusammengebackenen festen Rückstande abgegossen werden. Sie reagirte stark sauer, enthielt viel Phosphor und stellte im geschmolzenen Zustande, unter dem Mikroskop betrachtet, eine homogene klare, bräunliche Flüssigkeit dar, die zu einer spröden, undeutlich krystallinischen Masse erstarrte. In wenig warmen Petroleumäther gelöst, schied sie eine ziem-

liche Menge unveränderten Distearins bei der Abkühlung wieder aus. Das saure, bräunliche, grün fluorescirende Filtrat wurde noch mit Aether verdünnt und dann so lange tropfenweise und unter Umschütteln mit alkoholischer Natronlauge versetzt, bis die saure Reaction in eine deutlich alkalische übergegangen war. Eine Fällung entstand nicht, die nur wenig getrübte Flüssigkeit veränderte sich auch nicht bei 12stündigem Stehen. Erst auf Zusatz von viel absolutem Alkohol bildete sich ein starker voluminöser Niederschlag, der sich mehr und mehr zusammenballte und zu Boden setzte. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und der Spülalkohol mit der Lösung vereinigt, wobei abermals eine Fällung entstand. Diese wurde, nachdem sie sich abgesetzt hatte mit Alkohol gespült und mit der ersteren vereinigt.

Eine Probe der leicht harzig werdenden, gebräunten Masse, welche viel Stearinsäure und Phosphorsäure enthielt, löste sich leicht in kaltem Wasser zu einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, in welcher durch Ansäuren in der Kälte keine Ausscheidung bewirkt wurde, die aber beim Kochen fast momentan Stearinsäure abschied. Sie enthielt also eine in Wasser und verdünnten Säuren leicht lösliche, Stearinsäure und wahrscheinlich auch Phosphorsäure enthaltende, sich beim Kochen unter Abspaltung von Stearinsäure zersetzende Säure. Um diese zu isoliren, wurde der ganze oben erwähnte Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nachdem sich die Flüssigkeiten geschieden hatten, wurde die gelbliche Aetherlösung abgehoben und auf einer Uhrschale verdampft. Es hinterblieb ein stark saurer, homogener bräunlicher Syrup, der nach einiger Zeit in Nadeln krystallinisch erstarrte, viel Phosphor und Stearyl enthielt und gegen Wasser ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigte:

Wurde die etwas hygroskopische krystallinische Masse mit Wasser befeuchtet, so verwandelten sich die Krystalle schnell in Tröpfchen, welche sich mehr und mehr in der Flüssigkeit vertheilten und schliesslich mit derselben eine

gleichmässige, stark saure Emulsion bildeten; diese wurde schon bei gelindem Erwärmen mit einer genügenden Menge Wassers zu einer klaren, etwas dicklichen Flüssigkeit. Bei fortgesetztem und stärkerem Erwärmen trat, besonders schnell auf Zusatz einer Säure, eine Gerinnung ein, indem die Lösung zuerst schleimig-zähe und trübe wurde und dann Flocken von Stearinsäure abschied, die sich allmählich geschmolzen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte. Die wässerige saure Flüssigkeit gab dann nur schwache Phosphorsäurereactionen, während, nach dem Eindampfen derselben, die Lösung des geglühten Rückstandes starke Phosphorsäurereactionen zeigte. Dies Verhalten beweist zur Genüge, dass wir in der beschriebenen Substanz eine zusammengesetzte Phosphorsäure haben, die sich mit Wasser zersetzt in Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure; ihre übrigen Eigenschaften lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei etwa 35° zu einem etwas hygroskopischen Syrup, ist leicht löslich in Wasser, mit dem sie sich zuerst emulgirt, weniger leicht in verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Das stark alkalische Natronsalz ist unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, sehr leicht in Wasser. Da sie in ihren Eigenschaften ziemlich in der Mitte steht zwischen Glycerinphosphorsäure und Distearylglycerinphosphorsäure, so ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie eine Monostearylglycerinphosphorsäure darstellt, die sich aus geringen Mengen dem Distearin beigemischten Monostearins gebildet haben kann. Das quantitative Verhältniss der Zusetzungsprodukte konnte jedoch wegen Mangels an Material nicht festgestellt werden.

2) Das in Wasser unlösliche Natronsalz einer phosphor- und stearylhaltigen Säure wurde auf folgende Weise erhalten: Distearin wurde in absolutem Alkohol gelöst, anhaltend mit alkoholischer Aethyloxydphosphorsäure erwärmt, indem der Alkohol allmählich mehr und mehr abdestillirt und der schliesslich hinterbleibende, aus zwei Schichten bestehende Rückstand noch eine Zeit lang auf etwa 120° erhitzt wurde. Der Rückstand wurde sodann

wieder in warmem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit feingestossener Soda digerirt, bis die Reaction derselben alkalisch geworden war. Die vom festen Rückstand abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, und die hinterbleibende Masse mit Aethyläther ausgezogen, wobei Distearin, Stearinsäureäther u. s. w. in Lösung gingen, eine natron- und phosphorhaltige Stearylverbindung in halb durchscheinenden Stückchen zurückblieb. Letztere, in warmem Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet, wurde der Analyse unterworfen.

0,0660 Grm. lieferten 0,0499 Grm. Stearinsäure = 75,61 %; und 0,0075 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0021 Grm. P = 3,2 %.

Ein distearylglycerinphosphorsaures Natron müsste liefern 76,07 % Stearinsäure und 4,15 % P.

Aus den Zahlen dieser einen Analyse lassen sich, besonders wegen der geringen angewandten Substanzmenge keine sicheren Schlüsse auf die Constitution der Verbindung ziehen. Dennoch möge hier wenigstens ihr eigenthümliches physikalisches Verhalten beschrieben werden:

Das Salz stellt ein äusserst leichtes trocknes Krystallpulver dar, ist fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem, leicht löslich in wässerigem Alkohol, aus dem es in schönen Blättchen krystallisirt. Es wird sowohl durch Wasser, wie durch Aether aus alkoholischer Lösung gefällt, durch letzteren bei allmählichem Zusatz in mikroskopischen Blättchen. Durch Erhitzen mit concentrirten Säuren wird es leicht zersetzt durch alkoholische, Alkalien leicht verseift. Gegen wässerige Natronlauge zeigt es ein eigenthümliches Verhalten: Beim Erhitzen mit diesem Reagens erfährt es keine chemische, wohl aber eine physikalische Veränderung; die Krystallblättchen verwandeln sich unter beträchtlicher Vergrösserung der Fläche in gitterartige Aggregate von in drei Richtungen sich sehr regelmässig durchkreuzenden Nadeln, in Geflechte, die in ihrer gesammten Begrenzung noch deutlich die Form der rhombischen Blättchen erkennen lassen. Bei längerem Erhitzen zerfallen dann diese Gitter in Flocken von verfilzten Fasern. Bei dieser molekularen Veränderung ist auch das specifische

Gewicht der Verbindung geringer geworden, die Flocken schwimmen jetzt auf der Flüssigkeit, während die Blättchen vor der Einwirkung schwerer waren als die Natronlauge. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint die Verbindung wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften. —

Bei mehrtägigem Erhitzen von Stearinsäure auf 230°—250° mit Glycerin, das schon wiederholt höheren Temperaturen ausgesetzt worden war und in Folge dessen viel Diglycerin enthielt, bildete sich ein

Monostearyldiglycerin, $C_3H_5\begin{cases}O.CO.C_{17}H_{35}\\OH\\O\end{cases}$, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$

und zwar ging die ganze angewandte Stearinsäuremenge in diese Verbindung über. 70 Grm. Stearinsäure lieferten 107,5 Grm. des Produktes, fast genau die Menge, welche sie nach der Berechnung (106,5 Grm.) hätte liefern müssen. Das geringe Mehrgewicht wurde durch mechanisch eingeschlossenes Glycerin bedingt. Ein Theil des gebräunten Produktes wurde aus warmem Alkohol, in dem es ausserordentlich leicht sich löste, umkrystallisirt. Die sich bei der Abkühlung ausscheidende gelblich-weisse, krümelig-flockige, aus mikroskopischen verbogenen rundlichen Blättchen bestehende fettartige Masse wurde filtrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 1,2431 Grm. lieferten 0,8200 Grm. Stearinsäure = 65,96 %.
II. 1,0893 Grm. lieferten 0,7176 Grm. Stearinsäure = 65,88 %.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Stearinsäure	65,96	65,88	65,71.

Das Monostearyldiglycerin ist, nach dem Umkrystallisiren aus Alhohol, auch in Aether leicht löslich. Es schmilzt bei circa 30° und erstarrt zu einem bei gewöhnlicher Temperatur weichen Wachs. Beim Befeuchten mit Wasser lockert sich

die erstarrte Masse oberflächlich auf und bildet eine milchig getrübte Schicht, die mikroskopische Körnchen suspendirt enthält. Durch wässerige Natronlauge wird die Verbindung schwierig, durch alkoholische sehr leicht verseift. —

Durch Einwirkung von Glyceryltribromid $C_3H_5Br_3$ auf neutrales phosphorsaures Silber bildete sich neben AgBr und gasigen Produkten auch eine syrupöse Substanz, die, an sich nur schwach sauer reagirend, beim Erhitzen mit Wasser stark saure Reaction annahm und in Glycerinphosphorsäure überging.

Sie ist wohl als

neutraler Phosphorsäure-Glycerinäther

anzusehen, der sich nach Gleichung

$$PO\begin{Bmatrix} OAg \\ OAg \\ OAg \end{Bmatrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \\ Br \end{matrix} C_3H_5 = PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 3AgBr$$

gebildet haben kann und unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Glycerinphosphorsäure übergeht:

$$PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 2H_2O = \begin{matrix} C_3H_5\begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ O \end{Bmatrix} \\ PO\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix} \end{matrix}.$$

Aehnlich wie dieser neutrale Aether mit Wasser Glycerinphosphorsäure bildet, kann er mit Alkohol entweder Glycerinphosphorsäureäthyläther liefern:

$$PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_3H_5\begin{Bmatrix} OH \\ OH \\ O \end{Bmatrix} \\ PO\begin{Bmatrix} O \\ O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{Bmatrix} \end{matrix}$$

oder Diäthylglycerinphosphorsäure:

$$PO\begin{Bmatrix} O \\ O \\ O \end{Bmatrix} C_3H_5 + 2C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_3H_5\begin{Bmatrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \\ O \end{Bmatrix} \\ PO\begin{Bmatrix} OH \\ OH \end{Bmatrix} \end{matrix}.$$

In der That fand beim Erhitzen von Glyceryltribromid

und phosphorsaurem Silber mit absolutem Alkohol auf 200° eine Reaction im Sinne der zweiten Gleichung statt, und zwar bildeten sich wahrscheinlich zwei isomere Diäthylglycerinphosphorsäuren, deren Constitution wohl durch die Formeln

$$\begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.O.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.O.PO\langle^{OH}_{OH} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.O.PO\langle^{OH}_{OH} \\ | \\ CH_2.O.C_2H_5 \end{array}$$

ausgedrückt werden kann. Sie wurden in Gestalt ihrer, vermuthlich nicht reinen oder nicht wasserfreien Barytsalze erhalten.

Nach dem Erhitzen der obenerwähnten Substanzen wurde das Produkt jener Reaction mit etwas Alkohol versetzt, die alkoholische Flüssigkeit vom AgBr abfiltrirt, der Alkohol wurde abdestillirt und der syrupöse stark saure Rückstand mit Wasser übergossen, wobei sich Alles, bis auf Tröpfchen von unverändertem Glyceryltribromid, löste. Die saure Lösung wurde nun mit einem Ueberschuss von $BaCO_3$ verrührt, wobei eine lebhafte CO_2-Entwickelung stattfand. Durch einmaliges Aufkochen wurde der saure kohlensaure Baryt zerstört, die Lösung filtrirt, das Filtrat bei mässiger Temperatur eingeengt und mit viel Alkohol versetzt, der die Barytsalze in zähen Tropfen fällte. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wurde in wenig Wasser gelöst, und die Lösung vorsichtig eingedampft. Zuerst schied sich ein körniger, weisser Niederschlag ab, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen runden scheibenförmigen oder polygonen Körperchen bestand. Er wurde, nachdem die concentrirte Lösung abgegossen und das Zurückgebliebene mit kaltem Wasser verdünnt worden war, durch Filtriren und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt, getrocknet und analysirt.

0,5703 Grm. hinterliessen 0,3218 Grm. Asche ($Ba_2P_2O_7$) = 56,43 %; diäthylglycerinphosphorsaurer Baryt müsste 61,74 %, glycerinphosphorsaurer 72,69 % $Ba_2P_2O_7$ liefern. Das analysirte Salz steht also dem ersteren in seiner Zusammensetzung viel näher, und ist vielleicht im Wesentlichen dieses Salz, verunreinigt durch eine barytarme, möglicherweise hygroskopische Verbindung, oder saures Salz enthaltend.

Eine bessere Uebereinstimmung mit der Berechnung zeigte die Analyse des in der Mutterlauge enthaltenen, amorphen Barytsalzes. Die Mutterlauge, in der sich noch geringe Mengen des schwerlöslichen Niederschlages bildeten, hinterliess beim völligen Eindunsten einen dicken zähen Syrup, der, ähnlich dem glycerinphosphorsauren Baryt, nach anhaltendem Trocknen im Exiccator glasartig spröde und rissig wurde. Diese leicht lösliche Verbindung war, aller Wahrscheinlichkeit nach, eine andere amorphe Modification des diäthylglycerinphosphorsauren Baryts.

Sie wurde bei 120° getrocknet, wobei sie etwas zusammensinterte und sich bräunte, und ebenfalls analysirt.

1,2795 Grm lieferten bei der Veraschung 0,7639 Grm. $Ba_2P_2O_7$ = 59,7 %; 61,74 % berechnet.

In den vorliegenden Blättern habe ich die wichtigsten Resultate meiner Untersuchungen mitgetheilt, und ich glaube, wenn auch nichts Vollständiges, so doch einiges Neue und Interessante geliefert zu haben.

Aeussere Umstände veranlassten mich, meine Arbeit in dieser unvollendeten Form abzubrechen; doch gedenke ich, das Ziel der Synthese des Lecithins nicht aus den Augen zu verlieren.

Für die Gewinnung der isomeren Distearylglycerinphosphorsäure, sowie der Palmitin- und Olein-Lecithinsäure ist nunmehr durch die vorliegenden Untersuchungen der richtige Weg angezeigt.

Leipzig, Drechsel's Laboratorium, Juli 1883.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes;

von

G. Hüfner und R. Külz.

1.

Quantitative Bestimmung der Hämoglobinmengen, welche beim Schütteln verdünnter Lösungen dieses Farbstoffs mit atmosphärischer Luft von wechselndem Kohlenoxydgehalte an letzteres Gas gebunden werden.

Chemiker und Physiologen haben sich lange Zeit bemüht, eine Methode aufzufinden, welche einen möglichst empfindlichen Nachweis kleiner Mengen von Kohlenoxydgas in der atmosphärischen Luft gestattet. Eine solche Methode wurde vor einigen Jahren[1]) auch wohl gefunden. Bekanntlich besteht dieselbe im Schütteln der fraglichen Luft mit einer sehr verdünnten Blutlösung und nachheriger Untersuchung von deren spectroskopischem Verhalten nach Zusatz eines der bekannten Reductionsmittel, sei dieses Stokes'sche Flüssigkeit, sei es Schwefelammonium.

So hat zuerst H. W. Vogel[2]) gezeigt, dass bei einem Kohlenoxydgehalte von 0,25 % in der Luft dieses Verfahren noch positive Resultate giebt; und Hempel[3]) ist es sogar gelungen, die Empfindlichkeitsgrenze der Probe bis zu 0,03 % Kohlenoxyd in der Luft hinauszurücken.

Da nun von vornherein zu erwarten ist, dass die Beständigkeit der beiden Streifen des Kohlenoxydhämoglobins sich nur dann mit Entschiedenheit wahrnehmen lassen wird[4]),

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 10, 792 ff.

[2]) Das. 11, 236.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 403.

[4]) In der That hat Kreis (Pflüger's Archiv 26, 428) gefunden, dass, wenn eine verdünnte Blutlösung (1 : 40) etwa 48,5—49 % Kohlenoxydhämoglobin enthält, daneben aber 51—51,5 % Oxyhämoglobin, der spectroskopische Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins wegen dieser Erscheinung unmöglich wird.

wenn bereits sämmtliches Oxyhämoglobin, welches in einem gegebenen Falle vorhanden war, in die Kohlenoxydverbindung verwandelt ist, insofern dann der breite Reductionsstreifen des Hämoglobins, hervorgerufen durch die Wirkung des Schwefelammoniums oder der Stokes'schen Flüssigkeit auf noch vorhandenes Oxyhämoglobin, sich nicht mehr störend dazwischen schiebt, so wird bei solchem Versuche vor Allem darauf zu sehen sein, dass die Blutlösung äusserst verdünnt, und dass die absolute Kohlenoxydmenge, die mit ihr geschüttelt werden soll, hinreichend sei, um das gesammte, in der genommenen Probe vorhandene Hämoglobin zu sättigen.

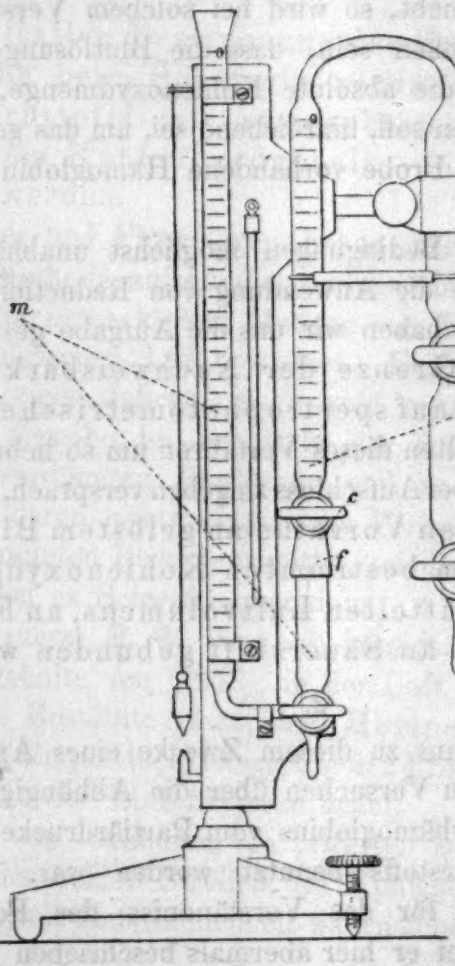
Um von jenen Bedingungen möglichst unabhängig zu sein, um namentlich die Anwendung von Reductionsmitteln völlig zu vermeiden, haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases auf spectrophotometrischem Wege zu lösen. Wir wählten dieses Verfahren um so lieber, als es uns gleichzeitig darüber Aufschluss zu geben versprach, wie viel von einem gewissen Vorrathe an gelöstem Blutfarbstoff, bei je einem bestimmten Kohlenoxydgehalte eines damit geschüttelten Luftvolumens, an Kohlenoxyd und wie viel an Sauerstoff gebunden wird.

2.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke eines Apparates, der früher[1]) schon zu Versuchen über die Abhängigkeit der Dissociation des Oxyhämoglobins vom Partiärdrucke des atmosphärischen Sauerstoffs benutzt worden war. Da die Kenntniss desselben für das Verständniss des Folgenden unerlässlich ist, so sei er hier abermals beschrieben und abgebildet. Der Apparat (siehe die Fig. S. 258) besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: einem an einem eisernen Stativ befestigten gläsernen, sogenannten Regnault'schen Manometer, *m*, und einem ∪-förmig gebogenen Schüttelgefässe, das bei *f* auf den kurzen Manometerschenkel aufgeschliffen ist, und das sich selber aus zwei verschiedenen

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 6, 94.

Abtheilungen zusammensetzt. Die kleinere Abtheilung, *a*, ist für die Aufnahme der Flüssigkeit, beziehungsweise Lösung eines Gas absorbirenden Körpers, die andere, *b*, für diejenige des Gasgemenges bestimmt, welches mit der Flüssigkeit geschüttelt werden soll. Die einzelnen Abtheilungen des Schüttelgefässes sind durch Hähne verschliessbar, und



zwar sind *c* und *e* Zweiweghähne, um einestheils eine gesonderte Füllung jeder der beiden Abtheilungen für sich, anderentheils, wenn nöthig, eine Communication des Manometers oder des Gasraumes mit der freien Luft zu gestatten.

3.

Um mit möglichst reinem Materiale zu arbeiten, wurde nicht verdünntes Blut selbst, sondern eine Auflösung reiner

Krystalle aus Hundeblut angewandt, und zwar war diese Lösung von einer so geringen Concentration — c im Mittel = 0,00087 —, dass sie ohne weitere Verdünnung sogleich vor dem Spectrophotometer untersucht werden konnte. Eine so geringe Concentration war aber in erster Linie durch die Dimensionen des einmal vorhandenen Apparates geboten; denn wenn wirklich der gewünschte Aufschluss über die Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases in der Luft und gleichzeitig ein solcher über die Vertheilung des Hämoglobins zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff erlangt werden sollte, so durfte das vorhandene Hämoglobin nicht ausreichen, um eines der beiden Gase vollständig zu sättigen. Da nun aber der Gasbehälter des Schüttelgefässes nur 127,8 Ccm. (bei 20°), der Flüssigkeitsbehälter aber 64 Ccm. (bei gleicher Temperatur) fasste, so konnte, wenn man anders Kohlenoxydprocente, die unter 0,1 liegen, versuchen wollte, die Concentration offenbar nicht höher gewählt werden. — Wir brauchen wohl kaum zu bemerken, dass die Concentration der jeweiligen Lösungen auf spectrophotometrischem Wege ermittelt ward.

4.

Geeignete Gasgemenge aus Luft und Kohlenoxyd, deren geringer Gehalt an letzterem Gase sich jedesmal hinlänglich genau angeben liess, wurden in einem etwa 1,6 Liter fassenden, mit einer Theilung versehenen und gut calibrirten, gläsernen Gasometer über luftgesättigtem Wasser hergestellt. Als Gemengtheile dienten 1) reine atmosphärische Luft und 2) eine schon kohlenoxydhaltige, in einem grösseren Zinkgasometer aufbewahrte Luft, deren Kohlenoxydgehalt vorher durch mehrere Verpuffungsanalysen genau festgestellt worden war. Letzterer Gehalt pflegte etwa 5 % zu betragen. Uebrigens wurde das Gasgemisch des gläsernen Gasometers nicht eher in den Schüttelapparat übergeleitet, als bis es circa 20 Stunden lang nach seiner Bereitung einer ruhigen Diffusion überlassen geblieben.

5.

Ausführung eines Versuchs. — Indem wir hinsichtlich der Reihenfolge der einzelnen Manipulationen und in Betreff der Handhabung des ganzen Apparates auf die in der Zeitschrift für physiologische Chemie[1]) gegebene Beschreibung verweisen, wollen wir hier nur anführen, dass nach Ablesung der Temperatur und nach Messung des Druckes, unter welchem das Gasgemisch stand, die Farbstofflösung während 5—7 Minuten auf's Heftigste mit dem ersteren geschüttelt, und dass endlich ein kleiner Theil davon in eine Absorptionszelle übergeführt wurde, die eine bequeme Untersuchung der Flüssigkeit vor dem Spectralapparate, bei Ausschluss der atmosphärischen Luft, erlaubte.

Hier geschah nun die Bestimmung der gleichzeitig vorhandenen Oxyhämoglobin- und Kohlenoxydhämoglobinmengen durch scharfe Messung der Lichtstärke in zwei empfindlichen Spectralregionen, unter Anwendung der bekannten Formeln:

$$h_o = \frac{A_o A'_o (E A_c - E' A'_c)}{A'_o A_c - A_o A'_c}$$

und

$$h_c = \frac{A_c A'_c (E' A'_o - E A_o)}{A'_o A_c - A_o A'_c};$$

worin

A_o das Absorptionsverhältniss des Oxyhämoglobins,
A_c „ „ „ Kohlenoxydhämoglobins

für die Spectralgegend $D_{52} E - D_{53} E$,

A'_o das Absorptionsverhältniss des Oxyhämoglobins,
A'_c „ „ „ Kohlenoxydhämoglobins

für die Spectralgegend $D_{53} E - D_{54} E$, ferner:

E den gefundenen Extinctionscoëfficienten für die erste Spectralgegend,
E' denjenigen für die zweite Spectralgegend,

und endlich:

h_o die absolute Menge des vorhandenen Oxyhämoglobins,
h_c „ „ „ der vorhandenen Kohlenoxydverbindung

bedeutet.

Als Werthe für die Constanten A_o, A'_o, A_c und A'_c dienten bei der Berechnung Zahlen, die v. Noorden und

[1]) Siehe Bd. 6, 97.

der Eine von uns schon früher für das gleiche Photometer, das auch wir benutzten, gefunden hatten; nämlich:

für	A_0	die Zahl 0,00133
„	A'_0	„ „ 0,00100
„	A_c	„ „ 0,00113
„	A'_c	„ „ 0,00100

Unsere Versuche haben gezeigt, dass die Verschiedenheit der Werthe von A_o und A_c in der That gross genug ist, um eine gleichzeitige Bestimmung beider Hämoglobinverbindungen auf photometrischem Wege möglich zu machen.

6.

Statt aller ausführlichen Beschreibung geben wir im Folgenden sämmtliche Beobachtungsdaten und Rechnungsresultate eines einzelnen Versuchs in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Darin bedeutet v das Volumen der Lösung, H_0 die darin vorhandene Menge Oxyhämoglobin, ferner b' die Druckdifferenz im Manometer, t die Temperatur der Luft, τ die Temperatur am Barometer, b den herrschenden Barometerstand, P den Druck des Gases im Apparate und V_t das abgelesene, auf die herrschende Temperatur bezügliche Luftvolumen. Die Bezeichnungen „links“ und „rechts“ beziehen sich auf die vom Standpunkte des Beobachters aus gesehenen Manometerschenkel, und zwar ist unter dem linken der offene, unter dem rechten der mit dem Schüttelapparate communicirende Manometerschenkel zu verstehen; die zugehörigen Zahlen sind an der Skala des Kathetometers abgelesen. Das Gas ist feucht gemessen.

Tabelle I.

v = 64,0 Ccm. H_0 = 0,05605 Grm.	Sauerstoffgeh. d. Gasgem. 20,91% Kohlenoxydgeh. „ 0,25 „
Beobachtungsdaten zur Messung von Druck u. Volum des Gases.	**Photometrische Resultate.**
Links = 594,2 Mm. Rechts = 515,5 „	E = 0,72886 E' = 0,87570
b' = +78,7 Mm. t = 18,4° b = 728,6 „ τ = 17,2° P = 789,2 „ V_t = 127,8 Ccm.	h_c = 0,03387 h_0 = 0,02217 $h_c + h_0$ = 0,05604

Hiernach sind bei einem Gehalte des Gasgemisches von 0,25 % an Kohlenoxyd 60,44 % vom vorhandenen Hämoglobin an Kohlenoxyd gebunden.

7.

Wir haben im Ganzen zwölf solcher Versuche mit elf verschiedenen Gasgemischen ausgeführt. Folgende Tabelle giebt davon eine vollständige Uebersicht. Darin enthält die erste Columne die Versuchsnummer, die zweite giebt den Procentgehalt der Atmosphäre an Kohlenoxyd, die dritte denjenigen an Sauerstoff an; in der vierten ist das angewandte Oxyhämoglobin in Grammen, in der fünften das gefundene Kohlenoxydhämoglobin, in der sechsten das gefundene Oxyhämoglobin und in der siebenten das gebildete Kohlenoxydhämoglobin in Procenten der Gesammtmenge des vorhandenen Hämoglobins verzeichnet.

Tabelle II.

Versuchsnumm.	CO in Volumproc.	O in Volumproc.	H_0	h_c	h_0	H_c in Gewichtsproc.
1	7,64	19,36	0,05138	0,05129	0	100,0
2	3,92	20,13	0,05138	0,05129	0	100,0
3	1,65	20,61	0,05866	0,05855	0	100,0
4	1,32	20,68	0,05138	0,04649	0,00503	90,3
5	0,99	20,75	0,05688	0,04779	0,00853	84,9
6	0,66	20,82	0,05605	0,04320	0,01256	75,6
7	0,49	20,86	0,05605	0,03705	0,01889	66,2
8	0,33	20,89	0,05688	0,03675	0,02042	64,3
9	0,25	20,91	0,05605	0,03387	0,02217	60,4
10	0,11	20,93	0,05605	0,02829	0,02763	50,6
11	0,11	20,93	0,05605	0,02635	0,02969	47,0
12	0,041	20,95	0,05605	0,02196	0,03448	38,9

In Versuch 12 ist die eine Bedingung unserer Versuche, wonach die vorhandene Hämoglobinmenge nicht ausreichen darf, um eines der beiden Gase vollständig zu sättigen, zwar nicht erfüllt; sein Resultat kann also auch nicht zur Lösung

der Frage herangezogen werden, nach welchem Gesetze sich überschüssiges Kohlenoxyd- und Sauerstoffgas in eine unzureichende Menge Farbstoff theilen; dagegen kann dieser Versuch immer noch zur Lösung der anderen Aufgabe beitragen, nämlich zu zeigen, dass man mit Hülfe des Spectrophotometers im Stande ist, die Gegenwart noch recht kleiner Mengen von Kohlenoxydgas in der Athmungsluft nachzuweisen. Der Antheil des von einer Kohlenoxydmenge, die nur 0,041 Vol.-Proc. der Atmosphäre beträgt, in Beschlag genommenen Blutfarbstoffs ist in der That noch bedeutend genug (38,9 %), um die Annahme zu rechtfertigen, dass sich nach unserem Verfahren selbst noch kleinere Mengen Kohlenoxyd mit Sicherheit werden nachweisen lassen. Insofern stimmt dieses Resultat sowohl mit Hempel's, wie mit Gréhant's[1]) Versuchsergebnissen überein, wonach die Grenze der Nachweisbarkeit des gefürchteten Gases etwa bei 0,03 % in der Atmosphäre zu liegen scheint.

Wir glauben aber durch das Folgende beweisen zu können, dass unsere Methode nicht blos darüber Aufschluss zu geben vermag, dass überhaupt noch Kohlenoxyd in der Atmosphäre zugegen ist, sondern auch, wenigstens mit ziemlicher Annäherung, darüber, wie viel davon zugegen ist. Unsere Zuversicht gründet sich auf die Ermittelung der gesetzmässigen Beziehung, welche zwischen der procentischen Menge des mit Kohlenoxyd verbundenen Farbstoffs und den jeweiligen Partiärdrücken des in der Atmosphäre vorhandenen Kohlenoxyd- und Sauerstoffgases bestehen wird.

8.

Die Frage, wie sich wohl eine gegebene Hämoglobinmenge auf die beiden Gase, Sauerstoff und Kohlenoxyd, vertheilt, wenn letztere gleichzeitig in solchen Massen vorhanden sind, dass der vorhandene Farbstoff nicht ausreicht, auch nur eines derselben vollständig in Beschlag zu nehmen, gehört

[1]) Gaz. méd. de Paris. 1878, S. 529 ff.

zu derjenigen Classe von Aufgaben, an denen sich die Richtigkeit der von Guldberg und Waage aufgestellten Theorie der chemischen Massenwirkung[1]) prüfen und erproben lässt; denn in der That handelt es sich beim Schütteln einer Auflösung von Oxyhämoglobin mit einem zugleich Sauerstoff und Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemische um einen Process, in welchem die chemische Reaction gleichzeitig in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich geht. Wie wir wissen, dass das Kohlenoxydgas im Stande ist, den Sauerstoff aus seiner Hämoglobinverbindung auszutreiben, ebenso ist bekannt, dass freier Sauerstoff rückwärts, wenn auch nur sehr langsam und allmählich, die entsprechende Kohlenoxydverbindung zu zersetzen vermag. Jedenfalls wird, wenn beide Gase zugleich und im Ueberschusse auf Oxyhämoglobin einwirken, zuletzt ein Gleichgewichtszustand eintreten, d. h. ein solcher Zustand, wo das Bestreben des freien Sauerstoffs, das gebildete Kohlenoxydhämoglobin zu zerlegen, ebenso gross ist, wie das Bestreben des freien Kohlenoxyds, das noch vorhandene Oxyhämoglobin zu zersetzen. Es wird zuletzt, wenn k das entsprechende Bestreben des freien Sauerstoffs, k' dasjenige des freien Kohlenoxyds bezeichnet, und wenn ferner p die vorhandene Sauerstoffmenge, p' die noch vorhandene freie Kohlenoxydgasmenge (beide Gasmengen ausgedrückt in Cubikcentimetern und reducirt auf 0^0 und 1 Meter Druck), wenn weiter q das restirende Oxyhämoglobin, q' die Menge der bereits vorhandenen Kohlenoxydverbindung bedeutet, die Gleichung gelten:

$$k \,.\, p \,.\, q' = k' \,.\, p' \,.\, q.$$

9.

Die Theorie von Guldberg und Waage setzt bekanntlich voraus, dass die „activen Massen“ der auf einander wirkenden Stoffe sich in derselben Volumeinheit bei einander befinden. In den oben beschriebenen Versuchen ist dieser Voraussetzung freilich nicht in aller Strenge genügt; insofern

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 19, 69—114.

dort die Masse des einen, des Oxyhämoglobins, in wässriger Lösung, die activen Massen der beiden anderen Stoffe aber zunächst nur in dem über der ersten befindlichen Luftraume frei enthalten waren; allein man wird nicht mit Unrecht annehmen dürfen, dass die geforderte Bedingung jedesmal während so langer Zeit wenigstens annähernd erfüllt gewesen sei, als Flüssigkeit und Gas im selben Raume heftig durcheinander geschüttelt wurden. — Es ist ferner in Tabelle II ein Versuch (No. 12) mit angeführt, wo mehr Hämoglobin zugegen war, als von dem vorhandenen Kohlenoxydgase gesättigt werden konnte. Auf diesen, sowie auf die Versuche 1—3, wo umgekehrt die Menge des gebildeten Kohlenoxydhämoglobins verhältnissmässig sehr gross war, daher die photometrische Bestimmung etwaiger kleiner Oxyhämoglobinmengen unmöglich genau sein konnte, haben wir bei der folgenden Betrachtung keine Rücksicht genommen.

Wir bezeichnen im Folgenden die gesammte vorhandene Sauerstoffmenge[1]), gemessen in Cubikcentimetern und reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, mit P, die ebenso gemessene Kohlenoxydmenge mit P', die Masse des gelösten Oxyhämoglobins mit Q, diejenige des Kohlenoxydhämoglobins mit Q' und die nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes umgesetzte Menge von Q und P', in Aequivalenten ausgedrückt, mit x, und erhalten dann für den Gleichgewichtszustand die Gleichung:

$$k\,(P + x)\,.\,(Q' + x) = k'\,(P' - x)\,.\,(Q - x).$$

Da nun Q' im Anfange $= 0$, so ändert sich diese Gleichung um in:

$$k\,(P + x)\,.\,x = k'\,(P' - x)\,.\,(Q - x), \qquad (1)$$

und es wird, wenn für $\frac{k}{k'}$ gesetzt wird $\varkappa$:

$$\varkappa = \frac{(P' - x)\,.\,(Q - x)}{(P + x)\,x}. \qquad (2)$$

[1]) Dieselbe setzt sich in jedem Falle zusammen ans dem freien, gasförmigen Antheile, a, und dem vom Lösungswasser bei dem herrschenden Drucke und der herrschenden Temperatur absorbirten Theile, b.

Will man nun $\varkappa$ aus unseren Versuchen berechnen, so hat man sich zu erinnern, dass die Gewichtseinheit Hundehämoglobin sich mit 1,20 Volumeinheiten (reducirt auf 0° und 1 Meter Druck) Sauerstoff- oder Kohlenoxydgas verbindet[1]); dass folglich, wenn die umgesetzte Farbstoffmenge $= x$, die dieser äquivalente Gasmenge (reducirt auf 0° und 1 Meter Druck) $= 1{,}2 \,.\, x$ zu setzen ist.

Die Gleichung für $\varkappa$ wird also für unsere Versuche lauten:

$$\varkappa = \frac{(P' - 1{,}2\,.\,x)\,.\,(Q - x)}{(P + 1{,}2\,.\,x)\,x}. \tag{3}$$

Wir haben nach dieser Gleichung den Werth von $\varkappa$ aus den betreffenden Daten jedes unserer für diesen Zweck brauchbaren Versuche herausgerechnet und als Mittel aus allen Einzelwerthen die Zahl 0,0068 gefunden.

10.

Zur Berechnung von x aus der für den Gleichgewichtszustand gültigen Bedingungsgleichung (1) gelangt man durch die Gleichung zweiten Grades:

$$P'Q = x^2(\varkappa - 1) + x(\varkappa P + Q + P'),$$

und findet:

$$x = \mp \sqrt{\left|\frac{\varkappa P + Q + P'}{2(\varkappa - 1)}\right|^2 + \frac{P'Q}{\varkappa - 1}} - \frac{\varkappa P + Q + P'}{2(\varkappa - 1)}. \tag{4}$$

Hier wird der erste, unter dem Wurzelzeichen stehende, Theil negativ, da $\varkappa < 1$, also der ganze Nenner negativ ist; das zweite, ausserhalb des Wurzelzeichens stehende, Glied der Gleichung aber muss aus demselben Grunde positiv werden.

Stellt man nun für $\varkappa$ den oben angegebenen Werth 0,0068 ein und berechnet x aus den Beobachtungsdaten jedes einzelnen Versuchs, so erhält man eine Reihe von Werthen,

[1]) Siehe dies. Journ. [2] **22**, 382.

die wir mit den experimentell gefundenen in folgender Tabelle zusammenstellen.

Tabelle III.

P	P'	Q	x		h_c in Procenten.	
			berechnet	gefunden	berechn.	gefund.
20,85	1,31	0,05152	0,04619	0,04649	89,6	90,3
19,52	0,98	0,05632	0,04928	0,04779	87,5	84,9
20,34	0,64	0,05576	0,04533	0,04320	79,0	75,6
17,82	0,41	0,05594	0,04205	0,03705	75,2	66,2
18,15	0,30	0,05717	0,03780	0,03675	66,1	64,3
20,02	0,24	0,05604	0,03374	0,03387	60,2	60,4
17,99	0,099	0,05592	0,02164	0,02829	38,7 [1])	50,6 [1])
20,14	0,10	0,05604	0,02056	0,02635	36,7 [1])	47,0 [1])

11.

Wir haben zu bequemerer Veranschaulichung eine graphische Darstellung von beiderlei Resultaten, die Procente betreffend, auf der angehängten Tafel III gegeben. Der Gang der ausgezogenen Curve ist derselbe, der sich direct aus unseren Beobachtungsdaten ergiebt; dagegen stellt die punktirte Curve den idealen Verlauf dar, wie er durch Rechnung unter Zugrundelegung der Guldberg-Waage'schen Theorie und unter Benutzung jener empirischen Daten gefunden wird. Dabei ist zu bemerken, dass diejenigen Punkte der Abscisse, auf welche die einzelnen Ordinaten aufgetragen sind, den ursprünglichen Procentgehalten der angewandten Gasgemische an Kohlenoxyd entsprechen, nicht aber den unter P' in Tabelle III verzeichneten Werthen, welche nur das jedesmal absolut vorhandene Kohlenoxydvolum, reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, angeben. Das ursprüngliche Verhältniss zwischen den Sauerstoff- und Kohlenoxydprocenten ist allerdings während des eigentlichen Versuchs durch

[1]) Von je zwei solchen auf einander folgenden Werthen ist bei Construction der auf Taf. III aufgezeichneten Curven jedesmal das Mittel genommen.

das Hinzutreten der vom Lösungswasser absorbirten Sauerstoffmenge einigermaassen verschoben.

Wie man sieht, stimmen beide Curven in einem Grade mit einander überein, der uns zunächst befriedigen darf. Beide Resultate, das empirische, wie das von der Theorie geforderte, dienen einander zu gegenseitiger Bestätigung.

Können wir in dieser nahen Uebereinstimmung vorerst einen neuen Beweis für die Richtigkeit und Brauchbarkeit der Guldberg-Waage'schen Theorie erblicken, so giebt uns umgekehrt die auf dem Wege der Rechnung abgeleitete Curve ein bequemes Mittel an die Hand, um aus dem Procentgehalte einer Blutfarbstofflösung an Kohlenoxydhämoglobin den Kohlenoxydgehalt einer Luft zu erschliessen, mit welcher jene Lösung geschüttelt ward; — natürlich immer nur unter der Voraussetzung, dass Volumen und Concentration der Lösung und Volumen des Gasgemenges zu einander etwa im gleichen Verhältnisse stehen, wie bei dem von uns benutzten Apparate.

12.

Gréhant[1]) hat durch Experimente an Hunden, deren Blut er auf seine Capacität für Sauerstoff untersuchte, nachdem die Thiere vorher eine Zeit lang Gasgemische von bekanntem Kohlenoxydgehalte geathmet hatten, Resultate erzielt, die mit den unserigen bisweilen merkwürdig nahe übereinstimmen; besonders auffallend ist, dass auch Gréhant das Blut etwa zur Hälfte mit Kohlenoxyd gesättigt fand, wenn das eingeathmete Gasgemisch nur 0,2 % Kohlenoxyd enthalten hatte; nach unserer Curve soll dies bei etwa 0,19% geschehen. Dass indessen Versuche mit lebendem Blute, wo es an secundären Kräften, die jenes Gleichgewicht stören, gewiss nicht fehlt, über die vorliegende Frage genügenden Aufschluss nicht ertheilen können, leuchtet ein.

Vielleicht gelingt es, den für unser Problem so wichtigen Werth von $\frac{k}{k'}$ durch weitere Versuche noch genauer festzu-

[1]) Gazette médic. de Paris 1878, S. 529 ff.

stellen, und zwar durch Versuche mit Gasgemischen, die nicht aus Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft, sondern aus Kohlenoxyd und reinem Sauerstoffe zusammengesetzt sind.

Tübingen, im Juli 1883.

Entgegnung auf die redactionelle Bemerkung[1]) des Herrn Professor Hermann Kolbe;

von

Br. Lachowicz.

Durch den Abdruck einer von mir verfassten Abhandlung, betitelt: Ein Beitrag zur chemischen Statik, in diesem Journal glaubte ich Herrn Professor Kolbe eine Freundlichkeit erwiesen zu haben, da es bekanntlich genug chemische Zeitschriften giebt, in welchen die oben genannte Arbeit Aufnahme hätte finden können. Seine bei diesem Anlasse gegen mich, wie überhaupt gegen die modernen Chemiker gerichteten Ergüsse beweisen, dass meine Freundlichkeit schlecht angebracht war. Bei Uebersendung meiner Arbeit ging ich von dem Gesichtspunkte aus, dass bei einer Zeitschrift für exacte Wissenschaften es durchaus nicht nothwendig sei, wie etwa in einem politischen Blatte, dass der Einsender die gleichen Ansichten habe wie der Herausgeber; denn in dem Falle müsste das Journal für praktische Chemie eigentlich keine Mitarbeiter haben, auch bin ich als Nichtdeutscher fremd allen daherigen Parteiinteressen. — Ich habe meine theoretischen Betrachtungen auf Thatsachen gestützt und bleibe nach wie vor bei der Ansicht, dass der Fortschritt der Chemie, wie jeder anderen exacten Wissenschaft, nicht allein auf grenzenloser Anhäufung von Thatsachen, sondern

---

[1]) Dies. Journ. [2] Bd. 28, 167 (d. Red.).

ebenso auf dem Forschen nach ihren Gesetzmässigkeiten und der Ursache der letzteren beruht. Auf diesem Standpunkte werde ich auch fernerhin verbleiben und will ihn nicht mit dem soliden chemischen Boden des Herrn Professor Kolbe vertauschen; denn ich glaube, dass der Boden, auf welchen er sich zu stellen beliebt, ihn weder solide fortschreiten, noch solide Resultate gewinnen, sondern ihn einfach still stehen lässt. Dies ist auch der Grund, weshalb ich mich auf sachliche Auseinandersetzungen mit Professor Kolbe nicht einlassen kann und werde. Wir würden uns doch nicht verstehen.

Bern, im August 1883.

Note zu vorstehender Entgegnung.

Man wird nicht erwarten, dass ich auf die Entgegnung des Hrn. Lachowicz antworte; sie spricht für, oder richtiger gegen sich selbst, und giebt zugleich beredtes Zeugniss von der „Bescheidenheit“ heutiger moderner Chemiker. — Ein Gleichniss mag meine Auffassung der Sache darlegen:

Eine alte Henne hatte Jahre lang fleissig Eier gelegt und vielen Hähnchen das Leben gegeben, sie nachher direkt und indirekt auch mit (geistiger) Speise versorgt, so dass sie kräftig heranwuchsen. Unter diesen war eins, welches, kaum dem Ei entschlüpft, selbstbewusst gleich dem Orte zueilte welchen der gereifte Hahn mit Vorliebe wählt, um unter Flügelschlagen und Krähen sich bemerklich zu machen, und verkündete, dass die alte Henne, wenn sie auf dem Standpunkte, den sie bisher behauptete, verharre, und nicht seinen, Hähnchens, modernen Weg gehe, ferner keine Eier mehr legen werde.

Um seine Leistungsfähigkeit zu beweisen, wollte Jung-Hähnchen nun auch gleich selbst ein Ei legen, that's, und

nahm mit Erstaunen wahr, dass sein Edukt nicht ein gewöhnliches Ei war, sondern eins von ganz besonderer Beschaffenheit.

Voller Freude über seine Leistung wollte es die ihm noch nicht gewachsenen Flügel heben und auffliegend seinen Ruhm verkünden, da — fiel es in einen Tümpel.

Ob es ihm gelungen ist, sich daraus zu retten, und nachher noch zu Ansehen zu kommen, oder ob es darin untergegangen ist, darüber weiss man zur Zeit noch Nichts.

H. Kolbe.

Pyridin im käuflichen Ammoniak;

von

H. Ost.

Im käuflichen Ammoniak finden sich häufig kleine Mengen Pyridin, was nichts Auffallendes hat, da das Ammoniak aus dem Gaswasser stammt, welches bekanntlich auch Pyridin enthält. Man entdeckt das Pyridin im Ammoniak durch unvollständiges Neutralisiren desselben mit Salzsäure; Pyridin verbindet sich ganz zuletzt mit der Säure und macht sich durch seinen intensiven Geruch leicht bemerklich. Zur sicheren Nachweisung desselben destillirt man die nahezu mit Salzsäure neutralisirte Ammonflüssigkeit, fängt das Destillat in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, zieht mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug, wenn der Alkohol verjagt ist, mit Platinchlorid. Nach Abscheidung des Platinsalmiaks krystallisirt aus den Mutterlaugen das Platindoppelsalz des Pyridins in orangerothen, glatten, verzweigten, wasserfreien Prismen, welche in heissem Wasser leicht, auch in kaltem ziemlich löslich sind und sich beim Erhitzen mit Wasser, wie bekannt, rasch zersetzen unter

Bildung des schwerer löslichen, hellgelben Platinchlorürdoppelsalzes. Aus $2^1/_2$ Kilo eines von C. F. A. Kahlbaum bezogenen rohen Ammoniaks konnten mehrere Gramme Pyridin-Platinchlorid isolirt werden. Die reinsten Krystalle enthielten 34,4 % Pt, die zweite Krystallisation 35,0 %, die letzte 33,7 % Pt (berechnet für $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$ = 34,3 % Pt).

Ebenso fand sich Pyridin in einem rohen Ammoniak von Erdmann in Leipzig-Lindenau, keins dagegen im Ammon pur. und puriss. derselben Fabrik und in anderen reinen Proben. Herr Dr. Bannow (Firma Kahlbaum) theilt mir freundlichst mit, dass nach seinen Erfahrungen in den meisten rohen Ammoniaken Pyridin enthalten sei, noch häufiger aber wohl Pyrrol, wenigstens geben viele Ammoniake nach dem Uebersättigen mit Säuren eine rothe Färbung und riechen beim Destilliren zuletzt nach Pyrrol.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber Carbonyldiphenyloxyd und Oxydiphenylenketon, zwei aus Salicylsäure entstehende Ketone $(C_{12}H_8O)CO$, und deren Derivate;

von

R. Richter.

Die erstere, in der Ueberschrift Carbonyldiphenyloxyd genannte Verbindung wurde zuerst von Kolbe und Lautemann[1]) gelegentlich ihrer Untersuchung: „Ueber die Constitution und Basicität der Salicylsäure“ beobachtet, jedoch nicht näher erforscht; dieser Körper ist Nebenprodukt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron. Bei genauerem Studium dieser Reaction gelang es mir, grössere Mengen davon darzustellen, sowie andere Wege zu seiner Gewinnung aufzufinden; auch wurde die Entstehung einer isomeren Verbindung, des in der Ueberschrift schon genannten Oxydiphenylenketons, beobachtet.

Nach den obigen Bezeichnungen der beiden Isomeren sind dieselben Ketone, und zwar kann der erstere Körper als Diphenyloxyd betrachtet werden, in welchem zwei gleichartige Wasserstoffatome durch Carbonyl substituirt sind: $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$. Die isomere Substanz lässt sich vielleicht als Diphenylenketon auffassen, in welchem ein Atom Phenylwasserstoff mit einem Atom Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden ist: $\left\{\begin{matrix}C_6H_3OH\\C_6H_4\end{matrix}\right\}CO$. Das erstere Keton soll dem entsprechend im Folgenden als Carbonyldiphenyloxyd, das andere als Oxydiphenylenketon bezeichnet werden.

I. Carbonyldiphenyloxyd, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$,

(vom Schmelzpunkt 173°—174°).

Das reine Carbonyldiphenyloxyd bildet lange, concentrisch gruppirte, weisse, glänzende Nadeln, welche leicht sublimiren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 197.

und den Schmelzpunkt 173°—174° haben.[1]) Die Löslichkeit in Aether ist gering, während siedender Alkohol 8,5 % aufnimmt, wovon beim Erkalten desselben 7,8 % auskrystallisiren, so dass 0,7 % noch in Lösung bleiben. In Petroleumäther und kaltem Alkohol ist die Substanz wenig löslich, in Benzol und namentlich in Chloroform etwas leichter, in Wasser hingegen fast unlöslich. Die Elementaranalysen[2]) dieser bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

1) 0,291 Grm. gaben 0,848 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O.
2) 0,1787 „ „ 0,5213 „ „ „ 0,0765 „ „
3) 0,3755 „ „ 1,0925 „ „ „ 0,1426 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{13}	156	79,59	79,46	79,55	79,34
H_8	8	4,1	4,3	4,2	4,2
O_2	32	16,3	—	—	—

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Kolbe und Lautemann erhaltenen überein und führen zu der Formel $C_{13}H_8O_2$.

Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salicylsaures Natron, durch welche Reaction Kolbe das Carbonyldiphenyloxyd erhielt[3]), tritt gleich anfangs Salzsäure und

[1]) Der früher in meiner vorläufigen Mittheilung angegebene Schmelzpunkt 170° ist theils auf Benutzung eines (wie sich später zeigte) kleinen Schwankungen unterworfenen Thermometers, theils auf eine minimale Verunreinigung zurückzuführen, die auch dem Sublimat anhaftet.

[2]) Die Verbrennungen wurden sämmtlich mit Kupferoxyd, zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt, die halogen-, schwefel- und stickstoffhaltigen Substanzen mit Berücksichtigung der entsprechenden Modificationen.

[3]) Folgende andere Bildungsweisen dieser Verbindung sind in neuerer Zeit bekannt geworden:

a. Aus Fluoren durch Oxydation (Barbieri, Ann. chim. phys. [5] 7, 499), durch Schmitz in Frage gestellt.

b. Behr u. Dorp (Ber. Berl. chem. Ges. 7, 398) aus Phenol und Bleioxyd.

c. Wichelhaus u. Salzmann (das. 10, 1398) durch Oxydiren des durch Reduction des Euxanthons entstandenen Carbodiphenylens.

Kohlensäure und dann bei höherer Temperatur nochmals viel Kohlensäure auf; das Destillat enthält Phenol. Die Vermuthung liegt demnach nahe, dass nascirendes Phenol[1]) sich mit nascirender Phosphorsäure zu Phosphorsäure-Phenyläther verbinde, welcher auf Salicylsäure weiter reagirt. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Vermuthung wurde reiner phosphorsaurer Phenyläther zunächst mit neutralem salicylsaurem Natron erhitzt und destillirt. In der That werden ziemliche Mengen des Produktes, ca. 18 %, erhalten. Nach der folgenden Gleichung sollte 1 Mol. phosphorsaurer Phenyläther 3 Mol. des Ketons, 1 Mol. phosphorsaures Natron und 3 Mol. Wasser bilden:

$$PO\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + 3C_6H_4\begin{cases}OH\\COONa\end{cases} = 3CO\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}O + PO\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} + 3H_2O.$$

Neben dieser Reaction laufen aber noch andere Processe her; trotzdem ist diese Bildungsweise des Carbonyldiphenyloxyds bis jetzt die ergiebigste[2]) und hat deshalb zur Darstellung grösserer Mengen gedient.

Darstellung des Carbonyldiphenyloxyds.

Nach vielen Versuchen ergab sich als beste Methode: gleiche Gewichtstheile phosphorsauren Phenyläthers[3]) und

---

d. Merz u. Weith (das. **14**, 192) aus Phenol und Aluminiumchlorid durch Oxydation des entstandenen Methylendiphenyloxyds.

e. Gräbe u. Ebrard (das. **15**, 1679) die Beobachtung Wichelhaus u. Salzmann's wesentlich bestätigend. (Die angekündigten Versuche Gräbe u. Ebrard's, das Euxanthon synthetisch aus Methylendiphenyloxyd zu gewinnen, sind auch von mir bereits vor zwei Jahren vorbereitet worden, da die Identität des Carbodiphenylens mit dem unten beschriebenen, leicht darstellbaren Methylendiphenyloxyd unzweifelhaft schien.) Alle diese Methoden liefern nur sehr geringe Mengen der obigen Verbindung; durch Destillation mit Phosphoroxychlorid gewinnt man verhältnissmässig am meisten (4 %).

f. Perkin (das. **16**, 339) aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid.

[1]) Für die Betheiligung des Phenols in nascirendem Zustande an der Reaction spricht auch Behr u. Dorp's Darstellung aus Phenolblei und die spätere von Merz u. Weith aus Chloraluminiumphenylat (s. S. 274, Anm. 2, c und d).

[2]) Perkin's Methode aus neuester Zeit ist wohl noch ergiebiger.

[3]) Leicht dargestellt nach Glutz, Ann. Chem. Pharm. **143**, 193.

salicylsauren Natrons, und zwar je 20 Grm. in einer tubulirten Retorte von 100 Ccm. Inhalt zu erhitzen. (Diese Quantitäten entsprechen dem Moleculargewichtsverhältniss 1:2.) Unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure (welche durch Kalkwasser nachgewiesen wurde) destillirt aus der anfangs geschmolzenen gelben Masse Phenol in die gut gekühlte Vorlage; nach höchstens 10 Min. schäumt die bald dunkel und zähe gewordene Masse plötzlich stark auf, durch kräftiges Schütteln der Retorte und Entfernen der directen Heizung ist in wenig Augenblicken die Gefahr des Uebersteigens verhindert, und nun destillirt aus dem sich noch wenig aufblähenden verkohlenden Rückstand ein dickes, gelbes, meist schnell krystallisirendes Oel über. Dies fängt man gesondert auf, nachdem an den Retortenhals ein einfaches Glasrohr zum Kühlen angesetzt ist. Da in diesem zweiten Stadium die Gefahr des Ueberschäumens vorüber ist, thut man gut, das sehr schwer bei ungefähr 380°—400° überdestillirende Oel mit einem durch Schwefelsäure getrockneten lebhaften Kohlensäure- oder Luftstrom[1]) überzutreiben und den Retortenbauch vorher noch mit einer Wärmehülle[2]) zu versehen. In zwei Stunden ist die Destillation beendet; so können täglich bequem 250 Grm. salicylsaures Natron verarbeitet werden, wenn man immer aus zwei Retorten das Hauptprodukt abdestillirt und währenddem mit einer dritten und vierten das erste Stadium der Reaction einleitet. Durch Rectificiren des zuerst übergehenden Phenols gewinnt man noch eine ansehnliche Menge des später destillirenden gelbroth gefärbten Hauptproduktes, das ein Gemisch des Ketons mit etwas Phenol, Phenylbenzoësäure, Diphenyloxyd und zwei noch nicht näher untersuchten Körpern ist.

Die Trennung des Ketons von diesen Gemengtheilen gelingt unschwer dadurch, dass man das Rohprodukt zuerst einige Male mit verdünnter Natronlauge schüttelt, wo-

---

[1]) Das Gasleitungsrohr wird im Tubulus der Retorte am besten mittelst Asbestschnure eingesetzt, weil Korke zu leicht verkohlen.

[2]) Ein Blumentopf, dem seitlich ein Ausschnitt für den Retortenhals mit einer Zange ausgebrochen ist, genügt vollkommen.

durch Phenol und Phenylbenzoësäure gelöst werden. Die nun angenehm nach Diphenyloxyd riechende weiche Masse wird sodann in einer geräumigen Retorte, deren Hals in der Mitte abwärts gebogen ist, mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit Wasserdampf behandelt. Dadurch wird Diphenyloxyd übergerissen, und die Natronlauge nimmt noch anhaftende kleine Mengen von Phenylbenzoësäure auf. Aus dem fester und körnig gewordenen rothgelben Rückstand wird das Keton durch oft wiederholtes Auskochen mit viel 50proc. Alkohol von einem rothen Körper getrennt, welcher auch in dem siedenden Lösungsmittel unlöslich ist, während das Keton sich darin löst, sich aber bei geringem Erkalten[1]) schnell in feinen Nadeln ausscheidet. Gleichzeitig bleibt eine in verdünntem Alkohol noch viel weniger lösliche Substanz in ihrer Hauptmenge mit zurück, aber Spuren davon haften dem schön weissen Keton doch noch an und erniedrigen leicht dessen Schmelzpunkt um 2—3 Grad. Beginnen die letzten Krystallisationen schon viel niedriger zu schmelzen, so thut man gut, diese Theile mit dem Rückstand aufzuheben zu gesonderter Reinigung, welche im Anhang mit beschrieben werden soll.

Die höher schmelzenden Mengen werden mehrmals in verdünntem, schliesslich in viel siedendem 99proc. Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten das Keton rein auskrystallisirt.

Andere Bildungsweisen des Carbonyldiphenyloxyds.

In den bereits geschilderten Bildungsweisen des Ketons und in den hier folgenden wirkt offenbar Phenol in nascirendem Zustande.

Das Carbonyldiphenyloxyd entsteht 1) durch Destillation von phosphorsaurem Phenyläther mit neutralem meta- und auch mit paraoxybenzoësaurem Natron, gerade wie mit den

[1]) Um das zu zeitige Auskrystallisiren der heiss gesättigten Lösung im Filter und das Verstopfen des Trichterhalses zu vermeiden, wurde vortheilhaft eine kleine Dampfheizung des Trichters benutzt, verbunden mit Saugvorrichtung, welch' letztere gestattet, direct in ein weites Krystallisationsgefäss zu filtriren (s. die folgende Mittheilung über Saugtrichter etc., Fig. 1 u. 2).

Salzen der Salicylsäure (während Phosphoroxychlorid sich zu den isomeren oxybenzoësauren Salzen ganz anders verhält, als zu denen der Salicylsäure);

2) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäureäther-Kalium, welch' letzteres sich demnach gerade wie das basische Salz verhält;

3) durch Destillation von neutralem und basisch-salicylsaurem Natron mit Phosphorsäureanhydrid;

4) auch durch trockne Destillation von reiner Salicylsäure jedenfalls durch das bei der Zersetzung nascirende Phenol, aber nur in kleinen Quantitäten;

5) durch Zersetzung von chlorsalylsaurem Natron ($C_6H_4ClCOONa$) bei hoher Temperatur, neben Phenol, Chlornatrium, Kohlensäure und anderen Produkten.

6) Die Reaction des Chlorsalylsäurechlorids auf basisch-salicylsaures Natron liess eine günstigere Ausbeute erwarten, wenn die Einwirkung gemäss folgender Gleichung verlief:

$$C_6H_4Cl.COCl + C_6H_4ONa.COONa = 2NaCl + CO_2 + CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O.$$

Man erhält zwar mehr als bei den anderen hier angeführten Bildungsweisen, aber doch nur 7,5 % statt 58 % (berechnete Ausbeute).

7) Besonders merkwürdig ist die Bildung des Ketons aus orthophenylbenzoësaurem Natron und Phosphoroxychlorid; anfangs entweicht viel Salzsäure, dann destillirt unter Kohlensäureentwickelung und Zersetzung des Rückstandes das Keton über.[1])

---

[1]) a. Das Natronsalz der Paraphenylbenzoësäure giebt mit Phosphoroxychlorid wieder unveränderte Säure.

b. Zwei Versuche, das Keton synthetisch darzustellen, seien noch nebenbei erwähnt.

1) In ein Gemisch stark erhitzten Diphenyloxyds mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wurde reines trocknes Chlorkohlenoxyd eingeleitet; das Produkt enthielt namentlich unangegriffenes Diphenyloxyd und ganz wenig weisse Nadeln des Carbonyldiphenyloxyds. Der Controlversuch mit auf andere Weise nach Merz u. Weith (s. d.) dargestelltem Diphenyloxyd lieferte auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit flüssigem Chlorkohlenoxyd kein Keton.

2) Phenol ebenso behandelt, erleidet Substitution des Hydroxyl-

Chemisches Verhalten des Carbonyldiphenyloxyds.

Für die Annahme, dass diese Substanz Carbonyldiphenyloxyd von der Zusammensetzung: $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$ ist, spricht besonders das Verhalten zu Jodwasserstoffsäure und zu Zinkstaub, so wie gegen Kalihydrat.

1) Durch die beiden Reductionsmittel wird leicht der Sauerstoff des Carbonyls durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt. Die entstandene Verbindung $(C_{12}H_8O)CH_2$ wird durch wiederholtes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Destilliren über glühenden Zinkstaub nicht mehr verändert, das zweite Atom Sauerstoff muss deshalb fester gebunden sein, ähnlich wie im Diphenylenoxyd, $\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$.

Man kann demnach den Körper $C_{13}H_{10}O$ auffassen als Methylendiphenyloxyd, $CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$.

2) Kalihydrat zerlegt das Keton vollständig in Salicylsäure und Phenol nach der Gleichung:

$$(C_{12}H_8O)CO + 2KOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5OK.$$

Bleibt die Einwirkung des Kalihydrats unvollkommen, so wird nur 1 Mol. desselben aufgenommen; nach der Gleichung: $C_{13}H_8O_2 + KOH = C_{13}H_9KO_3$ bildet sich ein Körper, welcher durch Behandeln mit Salzsäure die Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ liefert; in demselben sind zwei Hydroxyle von verschiedenen Functionen enthalten (s. u.). Hiernach kann man diese Substanz am einfachsten als Carbonyldioxydiphenyl, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right.$, d. i. als ein Dioxydiphenylketon, betrachten.

---

wasserstoffs, aber nicht des Phenylwasserstoffs. Man erhält, wie früher Kempf (dies. Journ. [2] **2**, 793), eine reichliche Menge „kohlensauren Phenyläthers", welcher, wie ich beobachtete, bei 88° schmilzt und bei circa 295° (uncorrigirt) siedet.

Reduction des Carbonyldiphenyloxyds mit Jodwasserstoffsäure zu Methylendiphenyloxyd,

$$CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O.$$

Das Methylendiphenyloxyd bildet weisse, glänzende, dünne Blättchen von angenehmem Geruch. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether sublimirt und schmilzt bei 98,5°.

Zur Darstellung desselben erhitzt man zweckmässig 2—3 Grm. Carbonyldiphenyloxyd mit circa 8 Ccm. rauchender Jodwasserstoffsäure von 1,9 spec. Gew. (es genügt auch schwächere Säure) und 0,8 Grm. rothem Phosphor im Einschmelzrohr 1 Stde. lang auf 160°.[1]) Der gesammte Röhreninhalt mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, wird, nachdem alles Phosphoniumjodid zersetzt und der Phosphorwasserstoff vertrieben ist, mit Wasserdampf destillirt, wodurch man das in Wasser und Alkali unlösliche Produkt weiss erhält. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether ist es rein. Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers stimmen vollständig überein mit den von Merz u. Weith, Wichelhaus u. Salzmann, Gräbe u. Ebrard angegebenen.

Analyse:

0,275 Grm. gaben 0,8645 Grm CO_2 und 0,142 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{13}	156	85,7 %	85,66
H_{10}	10	5,5 „	5,7
O	16	8,8 „	—

Für die obige Auffassung der Constitution dieser Verbindung als Methylendiphenyloxyd spricht auch die sehr leichte Oxydation beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu Carbonyldiphenyloxyd, welches schnell regenerirt wird durch Wiederaustauschen der beiden aufgenommenen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff. Durch Destilliren des Ketons über eine Schicht glühenden Zinkstaubs (in einem

[1]) Das Oeffnen der Röhren geschieht hier gefahrlos durch Anfeilen und Abschlagen der Capillaren. — Die mehrmals wiederholte Prüfung des Gases ergab wesentlich ein Gemisch von H, CO_2 und PH_3.

Verbrennungsrohr) findet, wie schon erwähnt, auch Reduction zu Methylendiphenyloxyd statt.

Bemerkenswerth ist das

Verhalten des Methylendiphenyloxyds zu Phosphorchlorid[1]), das Entstehen einer Aetherphosphorsäure: $(C_{13}H_9O)PO_3$.

Diese Säure[2]) bildet feine, glänzende, concentrisch geordnete Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und in Wasser; sie reagirt stark sauer, schmilzt unter Zersetzung bei 255°—260°.

Zur Darstellung derselben löst man zweckmässig Methylendiphenyloxyd in Phosphoroxychlorid und fügt dazu erst Phosphorchlorid; bei der sofort eintretenden Reaction, die durch gelindes Heizen einige Zeit unterhalten wird, entweicht viel Salzsäure (und auch etwas Kohlensäure). Es scheidet sich alsbald aus der Lösung eine bräunliche Masse ab, und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem Brei, welcher durch kräftiges Absaugen von dem roth gefärbten Phosphoroxychlorid getrennt, sodann mit Eiswasser vorsichtig zersetzt wird. Nach wiederholtem Lösen in kalter Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure und schliesslichem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Aetherphosphorsäure chlorfrei.

Analysen:

I. 0,145 Grm. gaben 0,3175 Grm. CO_2 und 0,058 Grm. H_2O.
II. 0,2195 „ „ 0,478 „ „ „ 0,087 „ „
III.[3]) 0,3589 „ „ 0,156 „ $P_2O_7Mg_2$ (= 0,043 Grm. P), entsprechend 12,12 % P.

---

[1]) Wichelhaus u. Salzmann (a. a. O.) erhielten durch Einwirkung nascirenden Phosphorchlorids auf Methylendiphenyloxyd wahrscheinlich ein Tetrachlorid, es wurde Phosphoroxychlorid bei der Reaction frei:

$$C_{13}H_{10}O + 6Cl = C_{13}H_8Cl_4 + O + 2HCl,$$
$$C_{13}H_8Cl_4 + 2H_2O = C_{13}H_8O_2 + 4HCl.$$

Dass aus dem Produkte der Einwirkung durch Zersetzen mit heissem Wasser das Keton $(C_{12}H_8O)CO$ resultirte, wurde durch eine Analyse bestätigt.

[2]) Diese bildete sich auch theilweise bei der Reduction von Carbonyldioxydiphenyl mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. weiter unten).

[3]) Diese Phosphorbestimmung wurde durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Kali etc. ausgeführt.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	59,54 %	59,57	59,39	—
H_{11}	11	4,19 „	4,4	4,4	—
P	31	11,84 „	—	—	12,12
O_4	64	24,42 „	—	—	—

Diese Daten führen zu der Formel $C_{13}H_{11}PO_4$, und die Reaction verläuft hiernach vielleicht nach folgenden Gleichungen:

$$C_{13}H_{10}O + PCl_5 = (C_{13}H_9O)PCl_4 + HCl,$$

$$(C_{13}H_9O)PCl_4 + 3H_2O = C_{13}H_9O.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4HCl.$$

Die beiden folgenden Salze zeigen, dass die Säure offenbar zweibasisch ist.

Ammoniaksalz, $C_{13}H_9O.PO(ONH_4)_2$.

Löst man die Verbindung $C_{13}H_{11}PO_4$ in starkem wässerigen Ammoniak, so werden 2 Mol. davon gebunden, und beim Verdunsten krystallisirt in weissen breiten Nadeln, concentrisch gruppirt, das Ammoniaksalz aus. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0,1923 Grm. gaben 16,3 Ccm. bei 12° und 735 Mm. (= 0,0195 Grm. N), entsprechend 9,7 % N.

Berechnet für $C_{13}H_9OPO(ONH_4)_2$ = 9,5 % N.
Gefunden „ „ = 9,7 „ „

Das Silbersalz, $C_{13}H_9O.PO(OAg)_2$, fällt aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure durch salpetersaures Silber als voluminöser, weisser Niederschlag. Es zersetzt sich leicht; eine Silberbestimmung ergab ein um 1 % zu niedriges Resultat für das 2 At. Silber enthaltende Salz, $C_{13}H_9O.PO(OAg)_2$.

Die Phosphorsäurebestimmung des frisch bereiteten Silbersalzes durch Digeriren mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. lieferte folgende Zahlen:

I. 0,4825 Grm. gaben 0,111 Grm. $P_2O_7Mg_2$ (= 0,031 Grm. P), entsprechend 6,4 % P.

II. 0,4064 Grm. gaben 0,0953 Grm. $P_2O_7Mg_2$ (= 0,0266 Grm. P), entsprechend 6,5 % P.

Berechnet für $C_{13}H_9OPO(OAg)_2$ = 6,5 % P.

Gefunden: I. = 6,4 „ „
II. = 6,5 „ „

Verdünnte Salpetersäure spaltet die Aetherphosphorsäure, $C_{13}H_9O.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ sehr leicht in Phosphorsäure und Carbonyldiphenyloxyd:

$$C_{13}H_{11}PO_4 + 2O = (C_{12}H_8O)CO + PO(OH)_3.$$

Rothe rauchende Salpetersäure aber scheint schwerer einzuwirken; denn mit dieser eingeschmolzen und auf 150° erhitzt, war nur sehr wenig Phosphorsäure frei geworden.

Rauchende Salzsäure wirkt trotz mehrstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr gar nicht auf die Verbindung ein.

Substitutionsprodukte des Methylendiphenyloxyds.

a. Ueberschüssiges Brom[1]) wurde zu einer Schwefelkohlenstofflösung dieser Substanz getropft, und die Reaction durch Erhitzen am Rückflusskühler unterstützt, bis nach zwei Stunden die Bromwasserstoffentwickelung aufhörte. Ein in Schwefelkohlenstoff schwer lösliches gelbes Produkt hatte sich ausgeschieden. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich und wird, aus diesem umkrystallisirt, in gelblichen Prismen von 135°—139° Schmelzpunkt erhalten. Der in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Theil aber ist in Alkohol sehr schwer löslich; man gewinnt ihn in gelblichen Nadeln von 178° bis 180° Schmelzpunkt.

b. Rothe rauchende Salpetersäure[2]) liefert unter gleichzeitiger Oxydation des Methylens der Verbindung $(C_{12}H_8O)CH_2$ zu Carbonyl das Dinitroderivat des Carbonyldiphenyloxyds: $(C_{12}H_6(NO_2)_2O)CO$, welches in den nämlichen weissen, durchsichtigen Blättchen, wie das direct aus dem Keton dargestellte (s. w. u.) von 260° Schmelzpunkt erhalten wird.

---

[1]) Wichelhaus u. Salzmann, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1402
[2]) Das. S. 1400.

Verhalten des Carbonyldiphenyloxyds gegen schmelzendes Kalihydrat.

a. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird die Substanz, wie oben erwähnt, vollständig in Salicylsäure und Phenol zerlegt. Die Operation nimmt man vortheilhaft in einem gewöhnlichen dickwandigen Kölbchen von ca. 100 Ccm. Inhalt vor, da man beim Schmelzen im Silbertiegel zu viel Verlust durch Sublimation hat. Es wurden zu 30 Grm. geschmolzenem Kalihydrat schnell 10 Grm. $C_{12}H_8O.CO$ gegeben und sofort ein langes Glasrohr, dessen oberes Ende mit Glaswolle lose verschlossen war, auf das Kölbchen mittelst eines Korkes fest eingesetzt zur Aufnahme des Sublimates, und sodann unter fortwährendem Schwenken über freiem Feuer höher erhitzt. Die geschmolzene Substanz schwimmt zunächst als rothe Flüssigkeit obenauf und wird schnell unter Aufblähen bei ungefähr 200° in einen bräunlichen Brei verwandelt; erhitzt man nun noch höher, so nimmt das Kalihydrat ziemlich rasch die Substanz ganz auf und die Schmelze wird gleichmässig grau; man erhitzt dann noch kurze Zeit und giesst die Schmelze nach einigem Abkühlen in Wasser, worin sich Alles auflöst. Die Lösung mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, riecht stark nach Phenol und wird zur Trennung von Salicylsäure mit Sodalösung wieder schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, nach abermaligem Ansäuern wieder mit Aether behandelt, und dadurch Salicylsäure entfernt. Der ersten Menge Aether wird das Phenol mit Natronlauge entzogen und das Phenolnatron mit Salzsäure zersetzt; das freie Phenol nun mit Wasserdampf gereinigt, kann leicht als Tribromphenol mit den charakteristischen Eigenschaften (Schmelzp. 93°) erhalten werden.

Die zweite Menge Aether abdestillirt und der Rückstand mehrmals umkrystallisirt, ergiebt die für Salicylsäure charakteristischen langen, concentrisch geordneten Spiesse mit der bekannten Eisenreaction und dem Schmelzpunkt: 155° (richtig 156°). Durch eine Analyse wurde das Resultat bestätigt.

b. Bildung des Carbonyldioxydiphenyls (Dioxydiphenylketons), $CO\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{cases}$.

Unterbricht man das Schmelzen in dem ersten Stadium, wo die Substanz einen bräunlichen Brei bildet, und giesst einige Minuten nach Beginn dieser Reaction die Masse in Wasser, so löst sie sich auf und es scheidet sich aus der dunkel gewordenen Flüssigkeit, wenn nicht zu viel Wasser angewendet wurde, nach einigem Erkalten ein Kaliumsalz in schönen rhombischen Blättchen von hellgelber Farbe aus. Man thut gut, die alkalische Lösung nicht stehen zu lassen, sondern bald mit Salzsäure zu zersetzen, weil sonst, namentlich in der Wärme, Rückbildung des Ketons erfolgt.

Mit Salzsäure scheidet sich eine in Wasser fast unlösliche gelbe Substanz ab, welche, zerrieben und in Papier trocken abgepresst, zweckmässig von Ligroin aufgenommen wird, worin ein wenig braunrother Farbstoff und Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Aus dieser lichtgelben Lösung scheidet sich die Substanz in schön ausgebildeten, glänzenden Krystallen von monokliner oder rhombischer Gestalt, Prismen mit geraden und schiefen Endflächen und sechsseitige Blättchen, von denen manche einen hexagonalen Habitus zeigen. Sämmtliche Krystalle, hellgelb, sind wasserklar und haben alle den nämlichen Schmelzpunkt, 59°—60°. In Aether, Alkohol und Chloroform ausserordentlich löslich, bleibt die Substanz beim Verdunsten meist als gelbe Flüssigkeit zurück, die auch beim starken Abkühlen nicht krystallisirt, sondern erst fest wird beim Berühren mit einem Krystall. Mit Wasserdampf ist sie schwer flüchtig und zersetzt sich zum grössten Theile dabei. Eisenchlorid giebt mit der in verdünntem Alkohol gelösten Substanz eine braunrothe Färbung. Die fein zerriebene, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2735 Grm. gaben 0,781 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O.
2) 0,2305 „ „ 0,6135 „ „ „ 0,0995 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{13}	156	72,89	72,88	72,58
H_{10}	10	4,6	4,7	4,7
O_3	48	22,4	—	—

Durch Behandeln des Carbonyldioxydiphenyls, $CO\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH,\end{matrix}$ mit starken Basen wird 1 Atom Metall aufgenommen, von Alkohol- und Säureradicalen aber bei höherer Temperatur zwei Atome, folglich fungiren die beiden aufgenommenen Wasserstoffatome als verschiedenartige Hydroxylwasserstoffe. Eine Carbonsäure aber, wie Merz u. Weith (s. o.) annehmen, ist der Körper nicht, denn die in absolutem Alkohol gelöste Substanz, $C_{13}H_{10}O_3$, wurde bei längerem Behandeln mit Salzsäure nicht ätherificirt.

In kohlensauren Alkalien ist die Substanz zwar löslich, wird aber nicht chemisch gebunden und deshalb von Aether und Ligroin daraus leicht wieder aufgenommen.

Alkalisalze des Carbonyldioxydiphenyls.

a. Das Kalisalz, $C_{13}H_9O_3K$, erhält man durch Lösen der Substanz in alkoholischem Kali nach mehrstündigem Stehen in schön ausgebildeten, hellgelben, rhombischen Krystallen, die Glanz und Durchsichtigkeit an der Luft schnell verlieren, da schon die Kohlensäure der Luft Zersetzung bewirkt.

Zwei Kalibestimmungen gaben deshalb auch zu niedrige Resultate, die erste einen Mindergehalt von 1,07 % von der auf 1 Atom berechneten Menge Kali, die zweite Analyse differirte noch etwas mehr.

b. Das Barytsalz, $(C_{13}H_9O_3)_2Ba$, scheidet sich durch Zufügen von Barythydrat zu einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung der Substanz in körnig krystallinischem Zustande mit gelber Farbe aus.

c. Das Ammoniaksalz, $C_{13}H_9O_3.NH_4$, wird durch Lösen in alkoholischem Ammoniak als gelbe, glänzende, dünne Blättchen erhalten. — Eine grössere Beständigkeit als diese leicht zersetzbaren Salze zeigen die prächtig krystallisirenden Aether des Carbonyldioxydiphenyls:

d. Der Methyläther, $C_{13}H_8O_3.(CH_3)_2$, bildet sich leicht, wenn man das Carbonyldioxydiphenyl mit überschüssigem methylalkoholischem Kali und Jodmethyl einschmilzt und eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Petroleumäther nimmt nach dem Verdunsten des Methylalkohols das schwach angesäuerte Produkt auf; es war ein Gemisch von zwei verschieden schmelzenden Körpern in Lösung, woraus zuerst glashelle, glänzende Prismen von 96°—98° Schmelzpunkt krystallisirten, zuletzt kleine breite, concentrisch geordnete, niedrig schmelzende Blättchen. Die scharfe Trennung beider erfolgt durch Behandeln mit Natronlauge auf dem Wasserbade, wodurch der niedrig schmelzende Theil mit schwach gelber Farbe sich löst, während der hoch schmelzende, der Dimethyläther, unverändert bleibt oder höchstens schmilzt.[1])

Diese Dimethylverbindung wird durch Lösen in Methylalkohol in quadratischen wasserklaren Krystallen von schönem Glanz erhalten. Ligroin löst sie schwer und liefert nur kleine Krystalle. Der Schmelzpunkt ist constant 98°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,261 Grm. lieferten 0,71 Grm. CO_2 und 0,142 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	74,38 %	74,18
H_{14}	14	5,74 „	6,04
O_3	48	19,84 „	—

e. Der in Natronlauge lösliche und dadurch von der Dimethylverbindung getrennte Theil, mittelst Salzsäure vorsichtig ausgefällt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin glänzende, schwach gelbliche Tafeln von 69° Schmelzp. Es ist jedenfalls die Monomethylverbindung: $C_{13}H_9O_3.CH_3$.

f. Die Acetylverbindung, $C_{13}H_8O_3.(CH_3CO)_2$, stellt man dar durch Erhitzen des Carbonyldioxydiphenyls mit Acetylchlorid auf 150°—160°. Der dunkle flüssige Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade durch Verdunsten von über-

[1]) Dass die Dimethylverbindung durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt wird, spricht ebenfalls dafür, dass die Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ keine Carbonsäure ist.

schüssigem Acetylchlorid befreit; da die dicke zähe Masse nicht krystallisirt, fügt man etwas heissen Alkohol zu, wodurch sofort Lösung erfolgt. Das Acetylderivat scheidet sich dann beim Erkalten in glasglänzenden, wasserhellen Prismen aus; durch nochmaliges Lösen in heissem Alkohol und ganz langsames Erkalten erhält man sechsseitige, gelblich weisse Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 83°.

Analyse:

0,1165 Grm. gaben 0,292 Grm. CO_2 und 0,053 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{17}	207	68,45 %	68,35
H_{14}	14	4,69 „	5,0
O_5	80	26,84 „	—

Diese Diacetylverbindung zersetzt sich leicht durch Erwärmen mit Natronlauge.

g. Die Benzoylverbindung, $C_{13}H_8O_3.(C_7H_5O)_2$, entsteht durch Erhitzen des Carbonyldioxydiphenyls mit Benzoylchlorid. Sie krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 104°. In Natronlauge ist sie ebenfalls beim Erwärmen unter Zersetzung löslich.

0,261 Grm. gaben 0,105 Grm. H_2O und 0,736 Grm. CO_2.

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{27}	324	76,77 %	76,89
H_{18}	18	4,26 „	4,46
O_5	80	18,95 „	—

Der Körper ist demnach eine Dibenzoylverbindung, $C_{13}H_8O_3.(C_7H_5O)_2$. Aus der Zusammensetzung dieser Aether im Vergleich mit den Metallverbindungen des Carbonyldioxydiphenyls geht hervor, dass zwei Hydroxyle darin enthalten sind, die beide leicht ihre Wasserstoffatome durch Alkyle oder Säureradicale vertreten lassen; dagegen lässt sich nur eins dieser Wasserstoffatome durch Metalle substituiren. Demnach haben die beiden Hydroxyle nicht gleichen Werth, sie verhalten sich ähnlich wie die des Glycols.

Oxydation des Carbonyldioxydiphenyls.

Die beiden Hydroxyle desselben sind nur lose gebunden, denn es findet schon beim Versuch, eine alkalische Lösung auf dem Wasserbade zu concentriren, Zersetzung statt, unter Wiederausgabe des einen Moleküls Wasser und Rückbildung des Carbonyldiphenyloxyds. Auch durch gelindes Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure erhält man sehr leicht das Keton zurück.

Chemisches Verhalten des Carbonyldioxydiphenyls.

a. Während durch Oxydation sehr leicht Abspaltung von Wasser erfolgt, findet hingegen beim Erhitzen der Substanz mit rauchender Salzsäure auf 200° Aufnahme von einem zweiten Molekül Wasser statt, in Folge dessen völlige Zersetzung in Phenol und Kohlensäure eintritt; von Salicylsäure kann man jedoch nur eine kleine Menge nachweisen. (Beim Destilliren mit Wasserdampf beobachtet man die nämliche Zersetzung.) Das Carbonyldiphenyloxyd wird unter gleichen Verhältnissen nicht verändert.

b. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150°—160° erhitzt (3 Grm. Substanz + 8 Ccm. Jodwasserstoffsäure von 1,75 spec. Gew. + 1,5 Grm. Phosphor) entsteht auch etwas Phenol und Kohlensäure; die letztere wurde durch Kalkwasser nachgewiesen, als Hauptprodukt aber tritt das durch Reduction entstehende Methylendiphenyloxyd, $CH_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}O$, von 98,5° Schmelzpunkt auf und die in gleicher Menge durch die nämliche Reaction mitgebildete Aetherphosphorsäure desselben, $C_{13}H_9O.PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Beide Körper wurden an ihren physikalischen Eigenschaften sowohl, als durch die charakteristische leichte Ueberführung in das Keton durch gelinde Oxydation erkannt.

Analyse der Aetherphosphorsäure:

0,1345 Grm. gaben 0,2925 Grm. CO_2 und 0,054 Grm. H_2O.

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	59,5 %	59,3
H_{11}	11	4,2 „	4,4
P	31	—	—
O_4	64	—	—

c. Natriumamalgam wirkt auf das in wässrigem Alkali gelöste Carbonyldioxydiphenyl in der Wärme kräftig ein; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einen in weissen Blättchen krystallisirenden Körper von 174° Schmelzpunkt oder eine rothe zähe Masse. Beide schwer rein zu erhaltende Substanzen wurden nicht näher untersucht.

3. Reduction des Carbonyldiphenyloxyds durch Natriumamalgam.

Zur Behandlung mit Natriumamalgam (circa 3% Na enthaltend) wird das Carbonyldiphenyloxyd in 45proc. Alkohol auf dem siedenden Wasserbad gelöst und dazu nach und nach in kleinen Quantitäten frisch bereitetes Amalgam so lange zugegeben, bis Wasserstoff lebhaft entweicht. In 6—8 Stunden waren 5 Grm. des Carbonyldiphenyloxyds völlig verändert, aus der alkalischen Lösung schied sich nach Verdunsten des Alkohols ein specifisch leichteres Liquidum, das bald in langen, schönen, nach Diphenylenoxyd riechenden Nadeln erstarrte. Die alkalische Mutterlauge entwickelte mit Salzsäure viel Kohlensäure und roch nach Phenol, was ebenso wie das Auftreten von Diphenylenoxyd auf theilweise Zersetzung hinweist.

Das mit Wasser gewaschene, mit Fliesspapier abgepresste Hauptprodukt wurde mittelst Aether vom Diphenylenoxyd (bei 80° schmelzend) getrennt und dann aus Chloroform, in welchem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt, in rein weissen glänzenden Prismen von 200° Schmelzpunkt gewonnen. In Alkohol und Benzol ist diese Substanz wenig, in Aether sehr schwer löslich. Aus Alkohol scheidet sie sich gewöhnlich als Liquidum aus, das oft erst nach mehrstündigem Stehen krystallisirt. Es scheint, als ob durch längeres Kochen die leichte Krystallisirbarkeit vermieden würde, denn auch durch das zum Lösen nothwendige lange Behandeln

mit chloroformhaltigem Aether erhält man die Substanz flüssig, hingegen durch schnelles Auflösen in heissem Chloroform sehr leicht in schönen Prismen.

Analyse:

0,2 Grm. gaben 0,6045 Grm. CO_2 und 0,09 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.
C_{26}	312	82,53		82,42
H_{18}	18	4,76		4,99
O_3	48	12,7		—

Die Verbindung ist demnach hervorgegangen aus zwei Mol. des Ketons unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff und Eliminiren von 1 At. Sauerstoff. Vielleicht erfolgte die Bildung ähnlich der des Pinakons und Pinakolins:

$$\begin{matrix}(C_{12}H_8O)\,CO\\(C_{12}H_8O)\,CO\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}(C_{12}H_8O)\,COH\\(C_{12}H_8O)\,COH'\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}(C_{12}H_8O)\,COH\\(C_{12}H_8O)\,COH\end{matrix} - H_2O + 2H = \left\{\begin{matrix}(C_{12}H_8O)''\,CO\\(C_{12}H_8O)''\,CH_2\end{matrix}\right\}.$$

Das Verhalten dieses Products gegen Chromsäure, wodurch unter Oxydation Regeneration des Ketons erfolgte, sowie dasjenige gegen Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 170° wurde geprüft. Dies letztere Reagens spaltet den Körper in Keton und Methylendiphenyloxyd von 98,5° Schmelzpunkt:

$$C_{26}H_{18}O_3 = C_{12}H_8O\,CO + (C_{12}H_8O)\,CH_2.$$

Hiernach lässt sich die Constitution desselben am einfachsten durch folgende Formel ausdrücken:

$$\left\{\begin{matrix}(C_{12}H_8O)''\,CO\\(C_{12}H_8O)''\,CH_2\end{matrix}\right\}.$$

4. Oxydation des Carbonyldiphenyloxyds.

Chromsäure in Eisessig gelöst, zu einer eben solchen Lösung des Ketons gefügt, bewirkte stürmische Kohlensäureentwickelung, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde; sie setzte sich beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade noch lange, aber gemässigt fort.

Die grüne Lösung in Wasser gegossen schied nur ganz wenig unveränderte Substanz aus, Aether nahm aus dem Filtrat nichts auf. Demnach ist das Keton durch Chromsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Auch durch übermangansaures Kali findet, nur etwas schwieriger, Oxydation zu Kohlensäure und Wasser statt.[1])

Substitutionsprodukte des Carbonyldiphenyloxyds.

a. Bromderivate lassen sich sehr leicht darstellen, schon beim Zusammenreiben von Brom mit Carbonyldiphenyloxyd unter Wasser findet Substitution statt. Das Produkt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse glänzende Nadeln von 210° Schmelzpunkt; nach der Analyse ist dasselbe eine Dibromverbindung. Ein bei 130° schmelzendes, in Alkohol leichter lösliches Bromderivat entsteht gleichzeitig in kleiner Menge.

b. Nitroderivate, α- und β-, $CO\begin{Bmatrix}C_6H_3NO_2\\C_6H_3NO_2\end{Bmatrix}O$. Löst man das Carbonyldiphenyloxyd in überschüssiger rother, rauchender Salpetersäure und erhitzt am aufsteigenden Kühler, so ist in ungefähr einer Stunde völlige Nitrirung eingetreten. In viel Wasser gegossen, scheidet sich das Produkt als voluminöse weisse Masse aus, welche gut mit Wasser gewaschen wurde. Es scheint ein Gemenge zweier isomerer Dinitrokörper zu sein, von denen einer in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich ist. Dieser, bezeichnet als:

α-Carbonyldinitrodiphenyloxyd, $CO\begin{Bmatrix}C_6H_3NO_2\\C_6H_3NO_2\end{Bmatrix}O$,

krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels in hübschen glänzenden, spröden, feinen, langen Nadeln von gelblicher Farbe. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 145° und 150°.

Analysen:

I. 0,1113 Grm. gaben 0,218 Grm. CO_2 und 0,031 Grm. H_2O.
II. 0,2949 „ „ 0,5766 „ „ „ 0,07 „ „
III. 0,22 „ „ 18 Ccm. N bei 15° u. 762 Mm. (= 0,0211 Grm. N).

[1]) Noch gelbliches unreines Keton kann man durch vorsichtiges Behandeln mit diesen Oxydationsmitteln rein erhalten.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	54,54 %	53,4	53,35	—
H_6	6	2,1 „	3,0	2,6	—
N_2	28	9,79 „	—	—	9,6
O_8	96	33,5 „	—	—	—

Es stellte sich nachträglich heraus, dass wahrscheinlich die kleine Beimengung eines Körpers „C_6H_5O“ (s. Anhang), von dem das angewandte Keton noch nicht ganz getrennt war, die grossen Differenzen herbeiführte.

β. Carbonyldinitrodiphenyloxyd.

Das andere, sehr schwer lösliche Nitroprodukt krystallisirt aus viel Benzol in weissen, durchsichtigen, glänzenden, grossen Blättchen von rhombischem Habitus. Diese sind ebenfalls in Alkohol sehr schwer, in Chloroform aber leicht löslich. Aus dem letzteren mehrmals umkrystallisirt, hatten die Blättchen den constanten Schmelzpunkt: 260°.

I. 0,2995 Grm. gaben 0,5993 Grm. CO_2 und 0,065 Grm. H_2O.

II. 0,277 Grm. gaben 22,1 Ccm. N bei 5° u. 763,9 Mm. (= 0,02718 Grm. N).

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{13}	156	54,54 %	54,56	—
H_6	6	2,1 „	2,4	—
N_2	28	9,79 „	—	9,8
O_8	96	33,5 „	—	—

c. Sulfonsäure des Carbonyldiphenyloxyds.

Mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wird das Keton nicht verändert. Wohl aber bei etwas höherer Temperatur auf einem Sandbade, unter Entwicklung von schwefliger Säure; die Lösung färbt sich dunkelroth und nach einiger Zeit scheidet Wasser keine Substanz mehr aus. Durch Neutralisiren der in Wasser gegossenen Lösung mit kohlensaurem Baryt erhält man beim Verdampfen des Filtrates das Barytsalz als weissen pulverigen Rückstand. Da

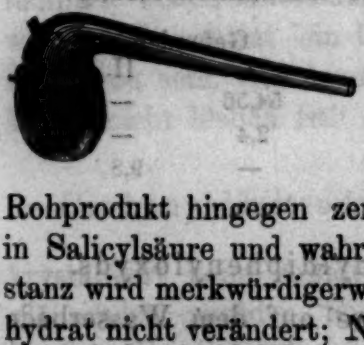
es nur schwer zu krystallisiren scheint und eine Verbrennung kein gutes Resultat lieferte (der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt war für eine Disulfonsäure noch zu hoch), so unterliess ich vorläufig die weitere Untersuchung.

II. Oxydiphenylenketon, $CO\left\{\begin{matrix}C_6H_3\\C_6OH\\C_6H_4\end{matrix}\right\}$.

(Schmelzpunkt 91°.)

Diese dem Carbonyldiphenyloxyd isomere Verbindung entsteht aus dem neutralen Natronsalz der Salicylsäure, welches zu den ersten Versuchen mit Phosphoroxychlorid benutzt wurde (aus den Angaben von Kolbe u. Lautemann geht nicht hervor, welches von beiden Salzen angewendet worden war). Ihre Eigenschaft, in wässrigen Alkalien und Alkohol ziemlich leicht löslich zu sein, stimmten nicht mit den ersten genauen Angaben überein, denen zufolge der Körper in jedem von beiden unlöslich sein sollte, und es stellte sich heraus, dass es eine der aus dem basisch-salicylsauren Natron erhaltene isomere Verbindung ist.

Das Oxydiphenylenketon krystallisirt in farblosen, büschelförmig geordneten Nadeln, welche constant bei 91° schmelzen. In Alkohol und namentlich in Aether leicht löslich, wird es



auch von kohlensauren Alkalien, aber ohne Kohlensäureentwicklung, aufgenommen und ziemlich leicht von Natronlauge und Ammoniak nach längerem Erwärmen. Das Rohprodukt hingegen zersetzt sich mit wässrigen Alkalien in Salicylsäure und wahrscheinlich Phenol. Die reine Substanz wird merkwürdigerweise selbst von geschmolzenem Kalihydrat nicht verändert; Natronhydrat wurde noch nicht zum Schmelzen versucht. Die Darstellung geschieht folgendermaassen: Zu 30—40 Grm. trocknem salicylsaurem Natron, welches sich in einer tubulirten Retorte[1]) von 100 Ccm. Inhalt

[1]) Zur Beobachtung der Reaction diente bequem ein Obertheil aus Glas. Zum Erhitzen über freiem Feuer benutzte ich auch eine aus Kupfer getriebene Retorte gleicher Gestalt, deren Naht am Halse auf der oberen Seite vernietet und hart gelöthet ist.

am aufsteigenden Kühler befindet, wird Phosphoroxychlorid im Ueberschuss gebracht. (Da Glasretorten fast gar nicht von dem harten Destillationsrückstand befreit werden konnten, so verwandte ich eine innen glacirte Porcellanretorte (siehe vorstehende Fig.) mit abnehmbarem Bauch, welch' letzterer sich mittelst Gyps an den tubulirten Obertheil dicht ansetzen lässt). Die sich bald mässigende Einwirkung, wobei auch Kohlensäure frei wird, unterstützt man nun durch gelindes Erhitzen auf dem Sandbade, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Zuvor empfiehlt es sich, das schnell zusammenbackende Produkt mit einem Stäbchen vorsichtig durchzuarbeiten, damit kein salicylsaures Natron der Reaction entzogen wird.

Das im Ueberschuss angewandte Phosphoroxychlorid destillirt dann bis 210° wieder ab, und die Temperatur steigt nun schnell auf 250°—300°, wo ein dickes, dunkel gefärbtes Oel übergeht, unter theilweiser Verflüssigung des sich zersetzenden verkohlenden Rückstandes. Man führt diese Destillation, wie oben bereits angegeben, aus im lebhaften Kohlensäure- oder Luftstrom über freiem Feuer oder aus einem Metallbad.[1])

Das letztere scheint am günstigsten zu sein wegen der gleichmässigen Temperatur, die leicht auf 250°—270° gehalten werden kann. Das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat riecht stechend, aber deutlich nach Phenol und färbt sich an der Luft schnell roth, es gesteht theilweise sofort, noch während der Destillation zu einer blumenkohlartigen weissen Masse, oder, namentlich wenn die Temperatur allzu hoch gestiegen, nach Verlauf einiger Stunden oder Tage zu einer röthlichen Masse.

Durch wiederholte Destillation lässt sich das Produkt nicht, wie die isomere Verbindung, reinigen, da Zersetzung eintritt; diese findet auch statt beim Schütteln mit Natronlauge. Man saugt deshalb die Masse möglichst ab und presst sie sodann zwischen Fliesspapier zur Trockne, worauf die

[1]) Dessen Temperatur konnte mit einem Lufthermometer annähernd gemessen und bald mittelst der erfahrungsgemässen Bräunung eines eingetauchten weissen Papierstreifens controlirt werden.

Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gelingt. Die rothe Farbe verschwindet beim Lösen in Alkohol sofort, während Aether die Substanz viel leichter aufnimmt und sich dadurch roth färbt. Aus beiden Lösungen gewinnt man die Substanz leicht rein.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten reinen Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1985 Grm. gaben 0,579 Grm. CO_2 und 0,080 Grm. H_2O.
II. 0,192 „ „ 0,560 „ „ „ 0,075 „ „

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.	
			I.	II.
C_{13}	156	79,6 %	79,54	79,6
H_8	8	4,1 „	4,5	4,2
O_2	32	16,3 „	—	—

Diese Verbindung entsteht demnach aus 2 Mol. Salicylsäure unter Elimination der Elemente von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlensäure:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} \\ C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\end{matrix} - 2H_2O - CO_2 = \left\{\begin{matrix} C_6H_3\,OH \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} CO + 2H_2O + CO_2.$$

Phosphoroxychlorid wirkt vielleicht folgendermaassen auf salicylsaures Natron ein:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} \\ C_6H_4\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}\end{matrix} + POCl_3 = \left\{\begin{matrix} C_6H_3\,OH \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} CO + 2HCl + NaCl + CO_2 + PO_2.ONa.$$

Die hier angenommene Constitutionsformel stützt sich auf das chemische Verhalten der Substanz, namentlich gegen Aetzkalk (s. w. u.).

Andere Bildungsweise des Oxydiphenylenketons.

Nur eine einzige andere Bildungsweise dieser Verbindung wurde beobachtet, als statt des neutralen Natronsalzes der Aethyl- oder Methyläther der Salicylsäure mit Phosphoroxychlorid behandelt und destillirt wurde. Diese Methode eignet sich vielleicht noch besser zur Darstellung, als die

bereits geschilderte, nach welcher ich den grössten Theil der Substanz gewonnen habe. Das durch die Gegenwart von Chlornatrium und phosphorsaurem Natron feste Produkt (bei Anwendung des Natronsalzes) ist offenbar ungünstig für die Destillation, weshalb mit einem Aether der Salicylsäure ein besserer Erfolg zu erwarten stand. Es kommt dabei aber wesentlich auf die Ausführung an:

Mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrockneter Salicyläther wird mit etwas überschüssigem Phosphoroxychlorid in einer Kochflasche am aufsteigenden Kühler auf dem Sandbade wenig erhitzt[1]) (bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt), bis eben (schon bei 40°) kräftige Salzsäureentwicklung erfolgt.

Die erst helle und klare, dann durch Abscheiden von glasiger Phosphorsäure sich trübende Flüssigkeit wird bald gelb, dann roth und in ungefähr 30 Stdn. ganz dunkel, beim Erkalten wird daraus eine zähe Masse. Dieses noch warme und flüssige Produkt von der Phosphorsäure abgegossen, unterwirft man in Portionen zu 40 Grm. in kleinen tubulirten Retorten vorsichtig der Destillation, nachdem etwas geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium zugemischt ist; durch letzteres verhütet man das sonst regelmässige leidige Ueberschäumen, welches während der bei hoher Temperatur nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids stets plötzlich und stürmisch eintretenden Reaction leicht geschieht. Es entweicht beim Uebergehen des überschüssigen Phosphoroxy-

---

[1]) Steigert man die Temperatur so hoch, dass die Flüssigkeit kräftig siedet, dann verläuft die Reaction ganz anders. Das Produkt riecht stark nach Benzoylchlorid, und die Destillation, genau so ausgeführt, wie bei den weniger stark erhitzten Ingredienzien, liefert reichlich ein schön weisses, sofort krystallinisch erstarrendes Produkt, welches stark nach Benzoylchlorid riecht. Es ist vermuthlich Salicylsäurechlorid gemischt mit Chlorsalylsäure (O-Chlorbenzoësäure). Denn beim Behandeln mit Wasser, besonders mit Alkalien, findet unter starker Wärmeentwicklung Zersetzung statt in Salicylsäure und eine in seideglänzenden Nadeln krystallisirende chlorhaltige Säure, welche durch ihr leicht lösliches Kalksalz von der ersteren getrennt wurde. Der Schmelzpunkt, auch des Sublimates der letzteren, ist 137° (Chlorsalylsäure schmilzt bei 138°—139°).

chlorids namentlich viel Chloräthyl und unter Zersetzung des Rückstandes Kohlensäure, dann destillirt wie oben, aber in etwas reichlicherer Menge, zuletzt im Kohlensäurestrom, das bald krystallinisch erstarrende gelbe, meist dunkel gefärbte Oel über. Die Reinigung gelingt auf die bereits oben mitgetheilte Weise.

Das Gemisch von Salicylsäure-Aethyläther und dem basischen Salz entsprechenden „Salicylätherkalium“:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}OK\\COOC_2H_5\end{matrix}\right)$$

ergab durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen, $C_{13}H_8O_2$, von 91° und 173° Schmelzpunkt. Durch Kochen der ziemlich reinen Substanzen mit Natronlauge konnten beide leicht von einander getrennt werden.

Chemisches Verhalten des Oxydiphenylenketons.

Sein Verhalten gegen Calciumoxyd, welches letztere ja gewöhnlich etwas Calciumoxydhydrat enthält und in diesem Falle Zersetzung in Diphenylenoxyd und Diphenylketon bewirkt, lässt vermuthen, dass dasselbe ein Keton ist; seine leichte Löslichkeit in Alkalien lässt auf eine Oxyverbindung schliessen. Die bis jetzt beobachtete Beständigkeit gegen geschmolzenes Kalihydrat aber und die Widerstandsfähigkeit gegen Jodwasserstoffsäure (diese kann aber wegen offenbarer Versuchsmängel nicht maassgebend in Betracht kommen) scheinen diese Ansicht nicht zu unterstützen.

1. Das Verhalten gegen Kalk

wurde so geprüft, dass in einem vorn schräg abwärts gebogenen Verbrennungsrohr, ähnlich wie bei einer Halogenbestimmung, nur mit Anwendung mässigerer Glühhitze, die Substanz über glühenden Kalk destillirt wurde. Unter lebhafter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung sammelte sich in der Vorlage etwas neutral reagirendes Wasser und ein nach Benzol riechendes Oel, das an der Luft bald zu eisblumenartigen Spiessen erstarrte.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus etwas verdünn-

tem Alkohol gewinnt man weisse glänzende Blättchen von angenehmem Geruch. Auf einem etwa 55° warmem Sandbade sublimiren aus diesem Produkt sehr leicht farblose, glänzende Nadeln von 49° Schmelzpunkt. Kühlt man die Sublimationsfläche[1]) aber ungenügend, so sublimirt ein Liquidum, das erst an der Luft in farblosen Säulen krystallisirt, welche schon bei 36° schmelzen, aber nach mehrtägigem Stehen in die bei 49° schmelzende Modification übergehen. Diese Substanz ist leicht löslich in Alkohol und scheidet sich in hübschen, wahrscheinlich rhombischen Säulen aus.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,203 Grm. lieferten 0,633 Grm. CO_2 und 0,112 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	156	85,7 %	85,2
H_{10}	10	5,5 „	6,1
O	16	8,8 „	—

Dies Resultat zeigt, dass die Substanz nicht ganz trocken war, aber nach den charakteristischen physikalischen Eigenschaften derselben ist an ihrer Identität mit Diphenylketon (Benzophenon): $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O$ nicht zu zweifeln.

Der Rückstand von diesem Sublimat, das eigentliche Hauptprodukt der Reaction mit Kalk, ist in Alkohol schwerer löslich als das Diphenylketon, und krystallisirt daraus in farblosen glänzenden Blättchen von angenehmem, für Diphenyloxyd charakteristischem Geruch. Der Schmelzpunkt desselben ist constant 82°. — Analyse:

1) 0,2107 Grm. gaben 0,6607 Grm. CO_2 u. 0,095 Grm. H_2O.
2) 0,2187 „ „ 0,6857 „ „ „ 0,1005 „ „

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{12}	144	85,7	85,5	85,5
H_8	8	4,8	5,0	5,1
O	16	9,5	—	—

[1]) Dazu diente eine kleine Kühlvorrichtung (s. die folg. Mittheilung über Saugtrichter etc., Fig. 3).

Die Reaction mit dem Calciumoxydhydrat enthaltendem Aetzkalk ist demnach vielleicht folgendermaassen verlaufen[1]):

$$2\,(C_{12}H_9O)CO + 2\,Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = C_{12}H_9O + (C_{12}H_{10})\,CO + H_2O + CO_3Ca + CaO.$$

2. Verhalten zu Zinkstaub.

Nächst dem Verhalten des Oxydiphenylenketons zu Kalk ist das zu glühendem Zinkstaub bemerkenswerth. Die Reaction ebenso ausgeführt, wie mit Kalk, ergab ein angenehm nach Diphenyl riechendes Produkt, aus welchem durch Lösen in Natronlauge ein Körper isolirt wurde, der, mit Säure wieder abgeschieden, aus Alkohol in schönen farblosen Säulen krystallisirt.

Der Schmelzpunkt dieser sehr leicht sublimirenden Substanz ist 51°. Von letzterer hatte ich zu wenig zur Verfügung, als dass ich eine Verbrennung hätte vornehmen können.

Der in Natronlauge unlösliche Theil ist in grösserer Menge entstanden und krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, glänzenden, vierseitigen Tafeln von angenehmem Geruch. Mit auf andere Weise dargestelltem Diphenyl schmilzt es gleichzeitig bei 71°.

Die Verbrennung lieferte folgende, für Diphenyl gut stimmende Zahlen:

0,2105 Grm. gaben 0,72 Grm. CO_2 und 0,1225 Grm. H_2O.

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	144	93,5 %	93,3
H_{10}	10	6,4 „	6,4

Zu anderen Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Schwefelsäure, Natriumamalgam verhält sich das Oxydiphenylenketon indifferent. Auch gegen rauchende Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor zeigt sich die Verbindung beständig. Ein einziges Mal erhielt ich ein weiches weisses Produkt von angenehmem Geruch und 68° Schmelzpunkt, das vielleicht noch nicht völlig rein war.[2])

---

[1]) Die isomere Verbindung, das Carbonyldiphenyloxyd wird durch Kalk nicht angegriffen.

[2]) Das Gas im Rohr enthielt viel Wasserstoff und Kohlensäure,

Verhalten des Oxydiphenylenketons zu Oxydationsmitteln.

Verschiedene Versuche mit geschmolzenem Kalihydrat im Silbertiegel lieferten stets unveränderte Substanz. Bei niederer Temperatur schwimmt ein gelbes Oel obenauf, das, bei höherer Hitze zähe und dann braungelb, eine festere Consistenz annimmt, so dass es mit dem Spatel zertheilt werden kann; schliesslich verflüssigt sich die Masse wieder und zersetzt sich.

Von Chromsäure wird die in Eisessig gelöste Substanz und von Chamäleon die alkalische Lösung derselben wesentlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Bemerkenswerth ist, dass Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid, auch bei höherer Temperatur, die Substanz nicht verändern.

Derivate des Oxydiphenylenketons.

1. Mononitroprodukt, $C_{12}H_7(NO_2O_2)$.

Rothe rauchende Salpetersäure löst die Substanz schnell auf und durch kurzes Erwärmen findet leicht Nitrirung statt unter gleichzeitigem Abspalten von Kohlensäure. Diese letztere wurde mittelst Kalkwasser nachgewiesen. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Produkt sofort aus; der in Alkohol und Chloroform schwerer lösliche Theil mit dem Schmelzpunkt: 224° krystallisirt in weissen Nadeln, die sich in Benzol und Eisessig, leicht auch in Natronlauge (in der letzteren mit rother Farbe) lösen.

Analyse:

I. 0,1705 Grm. gaben 9,5 Ccm. N bei 14° und 747 Mm. (=0,01046 Grm. N).

II. 0,299 Grm. gaben 16,3 Ccm. N bei 9° und 745 Mm. (=0,01905 Grm. N).

III. 0,189 Grm. gaben 0,487 Grm. CO_2 und 0,052 Grm. H_2O.

IV. 0,2255 „ „ 0,519 „ „ „ 0,062 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

---

wenig Phosphorwasserstoff, der Phosphor war stets fast ganz intact geblieben, wegen versäumten Zumischens von Sand, wodurch dem Entmischen der Substanzen vorgebeugt werden musste.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{13}	144	62,88 %	—	—	62,9	62,7
H_7	7	3,06 „	—	—	3,09	3,09
N	14	6,12 „	6,06	6,03	—	—
O_4	64	27,94 „	—	—	—	—

2. Dinitroderivat.

Unterhält man die Reaction der rauchenden Salpetersäure länger als oben, ca. $^1/_2$ Stunde, so resultirt vorwiegend das Dinitroderivat, welches auch in Benzol schwer löslich ist und ein gelblich weisses, krystallinisches Produkt bildet, das bei ca. 235° schmilzt.

Die Stickstoffbestimmung ergab 10,29 % N statt 10,25 %, welche in der Verbindung $C_{13}H_6N_2O_4 . O_2$ enthalten sind.

Gleichzeitig mit diesem entsteht ein zweites dunkelgelbes Nitroprodukt, welches, noch schwerer löslich als das vorige, unter Zersetzung bei ca. 258° schmilzt. Es färbt Seide sehr hübsch gelb. Die Stickstoffbestimmung ergab 10,7 % statt 10,85 % für ein um 1 Atom sauerstoffärmeres Produkt, $C_{13}H_6N_2O_4 . O$.

3. Disulfonsäureverbindung.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Wärme des siedenden Wasserbades auf Oxydiphenylenketon viel leichter als auf das isomere Carbonyldiphenyloxyd substituirend ein. Verursacht eine kleine Probe, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr, so ist die Reaction beendet und man neutralisirt nun die mit Wasser verdünnte Lösung mittelst kohlensauren Baryts. Die abfiltrirte und weit eingedunstete, noch heisse Lösung scheidet schliesslich farblose, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln des Barytsalzes aus.

Die analytischen Resultate dieses 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Salzes differirten um ca. $^1/_2$ % von den für die Verbindung $C_{13}H_6O_2 . (SO_3)_2 . Ba$ berechneten Zahlen. Die freie Säure bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches, krystallinisches, weisses Pulver, das in Alkohol unlöslich ist.

Monobromverbindung, $C_{13}H_7BrO_2$.

Brom wird von unter Wasser befindlichem Oxydiphenylenketon leicht aufgenommen, es bildet sich namentlich

das Monobromprodukt, welches aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt ist 193°.

Analyse:

1) 0,2555 Grm. gaben 0,537 Grm. CO_2 und 0,068 Grm. H_2O.
2) 0,359 „ „ 0,243 „ AgBr (= 0,1035 Grm. Br).

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{13}	156	56,7 %	56,8	—
H_7	7	2,5 „	2,9	—
Br	80	29,1 „	—	28,8
O_2	32	11,6 „	—	—

III. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Kali, sowie auf meta- und paraoxybenzoësaures Natron.

Nach Untersuchung der oben geschilderten verschiedenen Produkte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron war es interessant zu prüfen: 1) wie sich das neutrale Kalisalz dieser Säure, dessen vom Natronsalz verschiedenes chemisches Verhalten ja allgemein bekannt ist, gegen Phosphoroxychlorid verhalten würde, und 2) ob von den Salzen der beiden isomeren Oxybenzoësäuren etwa ähnliche Produkte wie die der Salicylsäure, durch das nämliche Reagens gewonnen werden. — Diese Fragen sind durch die folgenden, fragmentarischen Versuche noch nicht endgültig entschieden.

1) Auf neutrales salicylsaures Kali wirkt Phosphoroxychlorid dem äusseren Anschein nach ebenso wie auf das Natronsalz; das krystallinische Produkt riecht gleichfalls nach Phenol, ist aber in Wirklichkeit von den beiden oben geschilderten ganz verschieden. Durch Ausbreiten auf einer Gypsplatte von beigemengter Flüssigkeit getrennt, stellt die Substanz eine fast weisse krystallinische Masse dar mit einem schwach röthlichen Anflug. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, in 98proc. Alkohol und reagirt stark sauer. Durch Erwärmen dieser Lösungen erfolgt schnell Zersetzung in Salicylsäure und Phosphorsäure. In Chloroform scheint es völlig unlöslich zu sein; längere Zeit mit diesem in der

Wärme behandelt, schmolz das nun weisse Produkt bei 151° bis 152°. In wasserfreiem Aether ist es auch unlöslich, siedendem wasserhaltigen Aether aber entzieht es sofort das Wasser und zerfliesst unter ersterem, während die offenbar nur durch den Wassergehalt aufgenommene kleine Menge Substanz sich an den Gefässwänden wieder als krystallinisches weisses Produkt ausscheidet, welche bei 149° schmolz.

2) Neutrales metaoxybenzoësaures Natron mit Phosphoroxychlorid destillirt, liefert ein anfangs flüssiges Produkt, aus welchem man eine in gelben Nadeln krystallisirende chlorfreie Säure gewinnt, die sich mit purpurrother Farbe in Alkalien löst und durch Salzsäure daraus wieder gefällt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei ca. 225° schmilzt. Diese Säure sublimirt unter Zersetzung, und das Sublimat krystallisirt aus Wasser in gelblichen Blättchen. Barythydrat löste nur einen Theil, der mit Salzsäure ausgefällt und, aus Alkohol umkrystallisirt, über 285° unter Zersetzung schmolz.

Die Verbrennung der letzteren Säure lieferte nachstehende Zahlen:

0,1175 Grm. gaben 0,305 Grm. CO_2 und 0,045 Grm. H_2O, entsprechend 70,1 % C und 4,2 % H. (Vielleicht steht dieses gelbe Produkt in Beziehung zum Euxanthon, $C_{13}H_8O_4$, welches 68,5 % C und 3,5 % H erfordern würde.)

3) Neutrales paraoxybenzoësaures Natron mit Phosphoroxychlorid destillirt, giebt ein sehr beständiges chlorhaltiges Produkt, welches in etwas unreinem Zustande nach Diphenylenoxyd riecht. In Natronlauge ist es unlöslich. Erst aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann mit Wasserdampf gereinigt, bildet das überdestillirte weisse Produkt rhombische seideglänzende Blättchen, die constant bei 105° schmelzen; dasselbe gilt vom Sublimat.

Analyse:

1) 0,1095 Grm. gaben 0,269 Grm. CO_2 und 0,037 Grm. H_2O.
2) 0,1415 „ „ 0,0885 „ AgCl (= 0,0218 Grm. Cl) [1]),
entsprechend 15,4 % Cl.

[1]) Bei der Chlorbestimmung mit glühendem Aetzkalk trat der charakteristische Geruch nach Diphenylenoxyd auf.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{25}	300	66,5 %	66,9	—
H_{16}	16	3,5 „	3,7	—
Cl_2	71	15,7 „	—	15,4
O_4	64	14,2 „	—	—

Alle diese mehrfach mit den nämlichen Resultaten wiederholten Versuche lassen doch erkennen, wie ganz verschiedene Produkte durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die angegebenen Salze resultiren; in welchen Beziehungen dieselben aber zu den entsprechenden, aus dem neutralen und basisch-salicylsaurem Natron erhaltenen Körpern stehen, bedarf natürlich eines ausführlichen Studiums.

Es erübrigt noch, die bei der Darstellung des Carbonyldiphenyloxyds aus phosphorsaurem Phenyläther mit salicylsaurem Natron entstandenen Nebenprodukte in Kürze zu beschreiben, aus welchen einiger Anhalt für die nähere Erkenntniss jener Reaction in Aussicht stand:

1. Phenylbenzoësäure, $C_{12}H_9COOH$.
(Schmelzpunkt 110°—111°.)

Bemerkenswerth ist die Bildung der bei 110° – 111° schmelzenden Phenylbenzoësäure bei obiger Reaction, weil durch ihr Entstehen aus Salicylsäure die Ansicht unterstützt wird, dass es die Orthophenylbenzoësäure ist.

Man gewinnt sie leicht und reichlich durch Behandeln des Destillates von „salicylsaurem Natron mit phosphorsaurem Phenyläther“ mit Natronlauge, und führt sie nach der Trennung von Phenol zur Reinigung in ihr Barytsalz über, wobei der rothe Farbstoff leicht und vollständig entfernt wird. Aus diesem Salz mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, krystallisirt die freie Säure aus wenig heissem Alkohol in kleinen wasserhellen Nadeln[1]), oder aus verdünnter Lösung in gut ausgebildeten, glänzenden, vierseitigen, flachen,

[1]) Schmitz, Ann. Chem. Pharm. 193, 120.

oft zolllangen Säulen, mit geneigten Endflächen. Der Schmelzpunkt ist constant 110°—111°.

Analyse:

1) 0,294 Grm. gaben 0,848 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. H_2O.
2) 0,3 „ „ 0,865 „ „ „ 0,136 „ „

Daraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.	
C_{13}	156	78,78 %		78,67	78,67
H_{10}	10	5,05 „		5,06	5,05
O_2	32	—		—	—

Das Barytsalz scheidet sich aus heissem Wasser in schönen Krystallbüscheln ab, die sich beim Erkalten der Lösung nicht vermehrten; es bestätigte sich Schmitz' Beobachtung somit vollständig. Die Identität mit der aus Diphenylenketon dargestellten Säure erweist sich überdies durch folgende Bestimmungen ihres Barytsalzes.

Das in der Wärme abgeschiedene Salz ergab nachstehenden Baryt- und Krystallwassergehalt:

1) 0,871 Grm. bei 120° getrocknet, gaben 0,381 Grm. $BaSO_4$ (= 0,2239 Grm. Ba).

2) 0,643 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,024 Grm. Wasser, entsprechend 3,37 %.

3) 1,4905 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,053 Grm. H_2O, entsprechend 3,55 %.

		Berechnet.		Gefunden.		
				1.	2.	3.
$(C_{13}H_9O_2)_2$	= 394	74,2 %		—	—	—
Ba	= 137	25,8 „		25,71	—	—
	531					
H_2O	= 18	3,39 „		—	3,37	3,55
	549					

Diphenyloxyd (Schmelzpunkt 27°—28°).

Dem mit Natronlauge von Phenylbenzoësäure befreiten Produkt wird durch Wasserdampf ein wohlriechendes weisses Liquidum entzogen, welches meist erst im Kältegemisch in langen farblosen Nadeln krystallisirt, die unlöslich in Wasser sind, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen werden. Ihr Schmelzpunkt war 27,5°. Ihr Dibromderivat liess

sich noch in reichlicher Menge durch Behandeln des flüssigen Theils erhalten. Das „Dibromdiphenyloxyd" krystallisirt aus Alkohol in dünnen glimmerartigen Blättern von 58,5° Schmelzpunkt.[1])

Phenylenoxyd? C_6H_4O.

Das auch von Diphenyloxyd getrennte Produkt, wiederholt mit 45 % Alkohol ausgezogen, hinterlässt wesentlich einen bei 110°—111° schmelzenden Körper.[2]) Dieser lässt sich sehr schwer von den letzten Spuren beigemengten Carbonyldiphenyloxyds trennen, und der Schmelzpunkt solcher Substanz ist, wie früher gefunden, constant 103°—104°. Die völlige Reinigung[3]) gelingt durch fractionirte Krystallisation aus viel Chloroform enthaltendem Alkohol, bei dessen Erkalten zuerst die farblosen glänzenden Nadeln sich ausscheiden, deren Schmelzpunkt schliesslich constant 110° bis 111° ist.

Die Verbrennung lieferte nachstehende Zahlen:

1) 0,2565 Grm. gaben 0,7375 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.
2) 0,1625 „ „ 0,466 „ „ „ 0,078 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_6	72	78,25 %	78,4	78,2
H_4	4	4,35 „	4,9	5,3
O	16	17,4 „	—	—

Das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung ist, kurz zusammengefasst, folgendes:

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid:

I. auf basisch-salicylsaures Natron, resp. Kali, sowie auf Salicylätherkalium entsteht ein Keton, welches als Carbonyl-

[1]) Merz u. Weith, Ber. Berl. chem. Ges. 14, 191.

[2]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 150, 13. — Märker, das. 124, 249.

[3]) Vortheilhaft fand ich, das noch viel Keton enthaltende Produkt zwischen mehreren Lagen Fliesspapier in dünner Schicht zu vertheilen und in einem auf 120° geheizten Luftbade unter gleichzeitiger Belastung zum Schmelzen zu bringen, wodurch die geschmolzene Masse, vom Papier aufgesaugt, von dem grössten Theile des unveränderten Ketons getrennt wird.

diphenyloxyd betrachtet werden kann. (Am besten geschieht die Darstellung desselben durch Erhitzen von phosphorsaurem Phenyläther mit neutralem salicylsaurem Natron. Nascirendes Phenol wirkt wahrscheinlich auf 1 Atom des im Ueberschuss angewandten Phosphoroxychlorids so, dass erst phosphorsaurer Phenyläther gebildet wird und dieser dann weiter auf Salicylsäure reagirt.)

Das Carbonyldiphenyloxyd vom Schmelzpunkt 173° bis 174° wird übergeführt in:

1. Methylendiphenyloxyd durch Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub, und dieses mit „Phosphorchlorid“ in eine zweibasische Aetherphosphorsäure;
2. a. in Carbonyldioxydiphenyl } durch Schmelzen mit
   b. in Salicylsäure und Phenol } Kalihydrat;
3. in eine Verbindung $\left\{\begin{matrix}(C_{12}H_8O)CO \\ (C_{12}H_8O)CH_2\end{matrix}\right.$ durch Natriumamalgam;
4. in Substitutionsderivate durch Einwirkung von Brom, Salpeter- und Schwefelsäure.

II. auf neutrales salicylsaures Natron, sowie auf Salicyläther entsteht ein dem obigen isomerer Körper, den man als Oxydiphenylenketon auffassen kann. Das letztere wird zerlegt:

1. durch glühenden Kalk in Diphenylketon und Diphenylenoxyd;
2. durch Zinkstaub in Diphenyl und einen in Alkali sehr leicht löslichen Körper;
3. die Substitutionsderivate desselben mit Brom, Salpeter- und Schwefelsäure sind leichter als die des isomeren Ketons darstellbar, und die Nitrirung erfolgt unter Austritt eines Atoms Kohlenstoff als Kohlensäure.

III. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid

a. auf neutrales salicylsaures Kali beobachtet man ein ganz anderes Verhalten, als bei dem entsprechenden Natronsalz, das Produkt ist phosphorsäurehaltig;

b. auf neutrales metaoxybenzoësaures Natron erhält man eine chlor- und phosphorsäurefreie Säure;

c. auf das neutrale paraoxybenzoësaure Natron aber gewinnt man ein neutrales chlorhaltiges Produkt.

IV. Phosphorsäure-Phenyläther liefert mit den Salzen aller drei Oxybenzoësäuren Carbonyldiphenyloxyd. Daneben laufen noch andere Processe her, welche z. B. mit salicylsaurem Natron die Bildung folgender Körper veranlassen: O-Phenylbenzoësäure, Diphenyloxyd, Phenylenoxyd (?).

Zum Schluss möge noch die Bemerkung Platz finden, dass ich die Untersuchung weiterzuführen gedenke.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.

Ueber einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen;

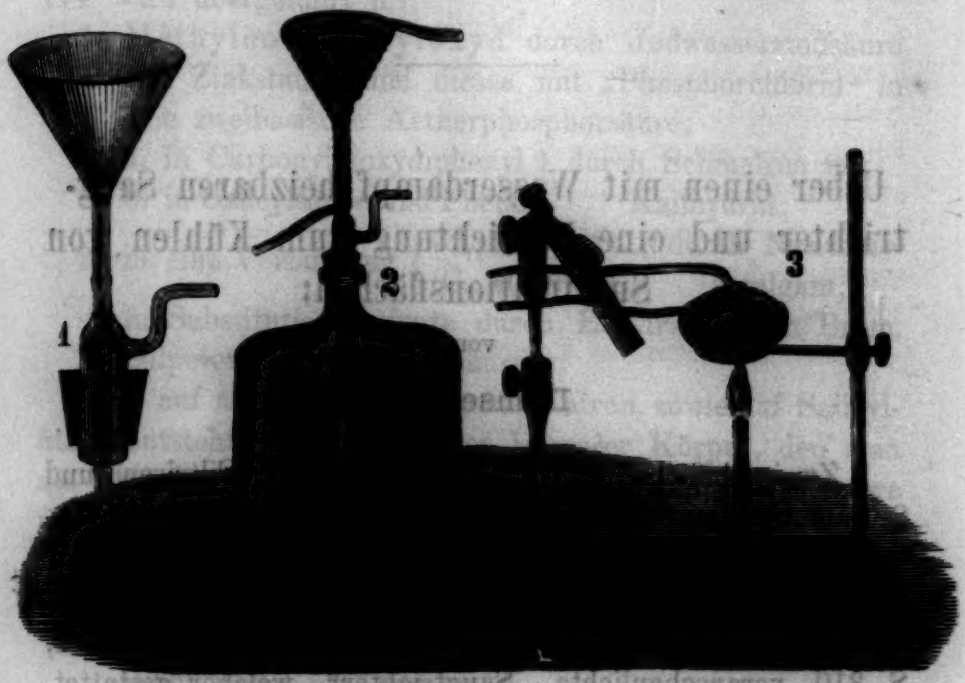
von

Demselben.

Zwei einfache Vorrichtungen: 1) zum Filtriren und 2) zum Sublimiren, die mir im Laufe der vorstehenden Untersuchungen einige Bequemlichkeit gewährten, seien hier beschrieben.

1. Zum schnellen Filtriren diente mir der in Fig. 1, S. 310, veranschaulichte „Saugtrichter", welcher gestattet, auch in sehr enge Cylinder abzusaugen, weil der verlängerte Trichterhals in ein wenig weiteres Glasrohr eingeschmolzen ist, woran seitlich das mit einer Saugpumpe zu verbindende Rohr sitzt, so dass einfach durchbohrte Korke zum Einsetzen des Trichters in die Gefässe genügen. Andererseits aber kann man durch Combination mit der in Fig. 2, S. 310, dargestellten Flasche ohne Boden, die mittelst Fett luftdicht auf eine Glasplatte passt, in sehr weite Bechergläser oder Krystallisirschalen direct filtriren, ohne durch Spritzen irgend welchen Verlust zu haben, da die Gefässe dem Trichterhalse mittelst Unterlagen so genähert werden können, dass das Filtrat unmittelbar an den Wandungen hinabfliesst. Einen

Vortheil gewährt dieser Saugtrichter, wenn er mit dünnem Bleirohr[1]) umwickelt, durch Wasserdampf geheizt wird, worauf es mir besonders ankam, weil dadurch leicht selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Substanzen filtrirt werden können, ohne dass sich der Trichterhals von ausgeschiedener Substanz verstopft, da derselbe nicht direct mit dem kühlenden Kork- oder Gummistopfen in Berührung, sondern von warmer Luft umgeben ist.



2. Zur Sublimation wurde die in Fig. 3 abgebildete Vorrichtung verwendet, in welcher zwei gut auf einander passende Uhrgläser auf einem geheizten Sandbade stehen; das obere, zur Sublimationsfläche dienende Uhrglas wird mit einer „Kühlschlange", dargestellt aus spiralig aufgewickeltem Bleirohr, so kräftig durch Wasser gekühlt, dass es mir gelang, Diphenylketon, welches schon bei 26° resp. 49° schmilzt, in Nadeln sublimirt zu erhalten.

[1]) Im Handel unter dem Namen Klingelrohr (es wird zu pneumatischen Klingeln verwendet) verzinnt zu haben.

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl;

von

Ludwig Schulze.

Die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke.

Das interessante chemische Verhalten der Stärke, ihre grosse Bedeutung in dem Lebensprocesse der Pflanzen, hat schon frühzeitig die Chemiker veranlasst, dieselbe in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Nächst den Umwandlungsproducten, welche durch Behandeln der Stärke mit verschiedenen chemischen Reagentien, z. B. verdünnten Mineralsäuren, entstehen, war es besonders die Frage über die chemische Zusammensetzung der Stärke, mit welcher sich die Chemiker lange Zeit hindurch beschäftigten. Die früher allgemein angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ wurde zuerst von Naegeli angezweifelt und von diesem auf Grund verschiedener Elementaranalysen die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ als diejenige vorgeschlagen, welche den bekannten Erfahrungen am besten entspräche.

Später versuchte Sachsse durch Bestimmung des aus der Stärke mittelst verdünnter Säuren gebildeten Traubenzuckers dieselbe Frage zu entscheiden, und auch er kam zu dem Schlusse, dass die von Naegeli vorgeschlagene Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ sich den Thatsachen am besten anschliesse. Die schwebende Frage wäre hierdurch zum endgültigen Abschluss gebracht, wenn nicht in neuester Zeit durch die schönen und umfassenden Untersuchungen von Soxhlet klar gelegt wäre, dass die bisherigen Methoden der Bestimmung des Traubenzuckers grosse Mängel enthielten, und da Sachsse's Beweisführung lediglich auf der von ihm selbst aufgefundenen Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Cyanquecksilbers beruht, so erschien es geboten, nochmals eine sorgfältige Prüfung der vorliegenden Frage vorzunehmen.

Durch in neuester Zeit angestellte Beobachtungen über das spec. Drehungsvermögen des Traubenzuckers, über das spec. Gewicht desselben und endlich über das Verhalten des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung durch Soxhlet, Allihn, Tollens, Salomon u. A. sind uns neue Mittel an die Hand gegeben, die bisher noch zweifelhafte Frage über die chemische Zusammensetzung der Stärke ihrer Entscheidung entgegenzuführen.

Da meine Untersuchungen, durch welche ich den sicheren Beweis zu führen glaube, dass der Weizenstärke die ihr bislang zugeschriebene Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und nicht die von Naegeli vorgeschlagene $C_{36}H_{62}O_{31}$ zukommt, lediglich auf den Beobachtungen dieser Forscher beruhen, so wird mir im Verlauf dieser Arbeit noch verschiedentlich Gelegenheit geboten sein, auf die Wichtigkeit derselben hinzuweisen. Die Stärke, die zu meinen sämmtlichen Versuchen, soweit diese über die Zusammensetzung derselben in Frage kommen, benutzt wurde, war Weizenstärke, welche durch Behandeln mit einer verdünnten Lösung von Natronhydrat, einer einprocentigen Salzsäure und nachherigem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der letzten Spur von Säure gereinigt war. — Die Reinigung der Stärke, speciell der Weizenstärke, welche zu wissenschaftlichen Zwecken verwandt werden soll nach der eben beschriebenen Methode, ist deshalb erforderlich, weil den im Handel vorkommenden Producten mehr oder weniger mineralische Substanzen und fremde Körper organischer Natur beigemengt sind.

Bevor ich zur näheren Beschreibung der von mir ausgeführten Versuche selbst übergehe, sei es mir gestattet, erst noch die Analyse der von mir verwandten Stärke hier anzuführen.

Analyse der Weizenstärke.

Da die Analyse der Weizenstärke nach denselben Vorschriften, welche Dr. Salomon in diesem Bande des Journals (S. 84 ff.) für die Analyse der Stärke gegeben hat, ausgeführt wurde, so kann ich mithin von einer näheren Beschreibung absehen und mich lediglich auf die Angaben der erhaltenen Zahlenwerthe beschränken.

Wasserbestimmung.

Probe I. 5,463 Grm. Stärke wurden abgewogen und in einem mit doppelten Wandungen und Thermoregulator versehenen Luftbade (der zwischen beiden Wandungen befindliche Raum war mit Oel gefüllt) bei Temperaturen von 100° bis 130° getrocknet.

Das Trocknen bei ein und derselben Temperatur wurde selbstverständlich so lange fortgesetzt, als noch eine Gewichtsabnahme erfolgte.

Die so getrockneten 5,463 Grm. Stärke gaben:

bei 100° = 4,392 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 4,385 „ „
„ 120° = 4,366 „ „
„ 130° = 4,347 „ „

Probe II. 6,263 Grm. Stärke wurden unter denselben Bedingungen, wie Probe I getrocknet und hinterliessen:

bei 100° = 5,038 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 5,026 „ „
„ 120° = 5,001 „ „
„ 130° = 4,99 „ „

Probe III. 5,709 Grm. Stärke wurden unter denselben Bedingungen, wie Probe I getrocknet und hinterliessen:

bei 100° = 4,588 Grm. Trockensubstanz
„ 110° = 4,573 „ „
„ 120° = 4,556 „ „
„ 130° = 4,542 „ „

Aus den eben angeführten Zahlenwerthen ergiebt sich bei 120° ein Wassergehalt von 20,143%.

Der besseren Uebersicht halber werde ich in der nachfolgenden Tabelle den Wassergehalt bei den verschiedenen Temperaturen in Procenten angeben.

Num. des Vers.	bei 100°	Differenz bei 100—110°	bei 110°	Differenz bei 110—120°	bei 120°	Differenz bei 120—130°	bei 130°
I.	19,604	0,129	19,733	0,347	20,08	0,348	20,428
II.	19,559	0,191	19,75	0,400	20,15	0,175	20,325
III.	19,635	0,263	19,898	0,298	20,196	0,245	20,441

Aschenbestimmung.

Aus gleich anzuführenden Zahlwerthen ergiebt sich für meine Weizenstärke ein mittlerer Aschengehalt von 0,061%.

Probe I. 26,832 Grm. lufttrockener Stärke = 22,335 Grm. wasserfreier hinterliessen 0,014 Grm. Asche gleich 0,062%.

Probe II. 21,846 Grm. lufttrockener Stärke = 18,184 Grm. wasserfreier hinterliessen 0,011 Grm. Asche gleich 0,06%.

Bestimmung des in Säuren unlöslichen Rückstandes.

Probe I. 3,604 Grm. lufttrockene Stärke = 3 Grm. wasserfreier gaben 0,03 Grm. = 1% Rückstand.

Probe II. 3,604 Grm. lufttrockener Stärke = 3 Grm. wasserfreier gaben 0,036 Grm. = 1,2% Rückstand. Im Mittel demnach 1,1% unlöslicher Rückstand.

Aus den eben angeführten Resultaten ergiebt sich, dass die von mir in den weiteren Versuchen angewandte Weizenstärke folgende Zusammensetzung besitzt:

Wasser	20,143
Asche	0,061
Unlösl. Rückstand	1,1
Reine Stärke	78,696
	100,000

Hieraus berechnet sich nun die 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechende Menge lufttrockener Stärke zu 127,07 Grm.

Von einer Bestimmung des durch Salzsäure gebildeten Traubenzuckers habe ich bei der Analyse Abstand genommen, weil auf derselben meine erste Versuchsreihe zur Feststellung der Stärkeformel basirt und aus den hierbei erhaltenen Resultaten mit Leichtigkeit die reine Stärke berechnet werden kann.

Versuche zur Feststellung der Stärkeformel.

Bei den Untersuchungen, welche ich nun angestellt habe, um einen endgültigen Abschluss über die Formel der Weizenstärke[1]) zu erzielen, habe ich sowohl das chemische

[1]) Dr. Salomon, welcher mich zur Ausführung dieser Arbeit veranlasste, hat dieselbe Frage in Betreff der Reiss- und Kartoffelstärke entschieden. (Dies. Journ. [2] 26, 324 u. 25, 348.)

Verhalten der Stärke gegen verdünnte Säuren als auch ihre elementare Zusammensetzung möglichst genau geprüft und die Resultate im Nachfolgenden niedergelegt. Um aber bei der Bestimmung des durch die Behandlung der Stärke mit verdünnten Säuren entstehenden Zuckers nicht von einer einzigen Methode abhängig zu sein, habe ich mich nicht damit begnügt, die Menge desselben durch Feststellung des Reductionswerthes allein zu erfahren, sondern es ist, wie aus den unten angegebenen Daten hervorgeht, sowohl das spec. Gewicht, als auch die optische Wirkung des Traubenzuckers zu Hülfe genommen, und glaube ich, so in jeder Hinsicht sichere Grundlagen zur Lösung der schwebenden Frage erhalten zu haben.

A. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn's Verfahren.

Fast sämmtliche Forscher, welche sich bisher mit der quantitativen Ueberführung der Stärke in Traubenzucker beschäftigten, bedienten sich zur Inversion derselben der verdünnten Schwefelsäure und erhielten auf diese Weise aus 100 Thln. Stärke 107—110 Thle., während nach der Theorie 111,11 Thle. Traubenzucker entstehen sollen.

Da es nun bei meinen Versuchen ausschliesslich darauf ankam, eine möglichst vollkommene Verzuckerung der Stärke herbeizuführen, diese aber nach den bisherigen Vorschriften mit Schwefelsäure nicht zu erwarten war, so war ich gezwungen, mich nach einem anderen Verfahren umzusehen, und fand ich in der von Sachsse (derselbe bedient sich zur Hydratisirung der Stärke der Salzsäure, Chem. Centralbl. 1877, S. 732) empfohlenen Methode zur Inversion der Stärke ein Mittel, welches mir die erwünschten Resultate lieferte.

Die Bestimmung des erhaltenen Traubenzuckers geschieht am zweckmässigsten nach Allihn's[1]) gravimetrischer Methode.

Bei den Versuchen, welche Herr Dr. Salomon und

[1]) Dies. Journ. [2] 22, S. 46.

ich über die Verwendbarkeit dieser Methode anstellten, erhielten wir bei Anwendung von reinen Traubenzuckerlösungen, auch wenn dieselben nicht die von Allihn vorgeschriebene Concentration (nämlich 1 %) besassen, gute Resultate, und erwies sich dadurch die Methode als durchaus zuverlässig. Dasselbe bestätigte sich durch Versuche, welche Herr Dr. Salomon mit Kartoffel- und Reisstärke ausführte. Als ich jedoch diese Erfahrungen auf die Weizenstärke anwandte, stiess ich auf Hindernisse, indem nämlich Zahlen erhalten wurden, welche den berechneten Werth durchschnittlich um 2—3 % überstiegen. Die Zahlenwerthe wurden aber dem theoretischen Werthe entsprechend, als ich annähernd einprocentige Lösungen anwandte und somit fas die ganze in Anwendung kommende Kupferlösung reducirte demnach also eine Nachreduction, wie Allihn diese Erscheinung nennt, nicht eintreten konnte. Ob übrigens in der sogenannten Nachreduction der Grund zu suchen ist, dass ich zu hohe Zahlenwerthe erhielt, oder ob derselbe darin zu suchen ist, dass in der Weizenstärke ein Körper vorhanden oder bei der Inversion derselben entsteht, welcher alkalische Kupferlösung ebenfalls reducirt, will ich dahingestellt sein lassen. Für die letztere Annahme spricht der Grund, dass sowohl bei der Kartoffel- als auch bei der Reisstärke diese Erscheinung nicht beobachtet wurde. Sachsse hat übrigens seiner Zeit bei der Weizenstärke dieselbe Erscheinung wahrgenommen.

Es ergiebt sich hieraus, dass man bei Anwendung der Allihn'schen Methode, wenn man nicht mit ganz reinen Traubenzuckerlösungen operirt, streng darauf zu achten hat, dass dieselben annähernd einen Gehalt von 1 % besitzen.

Im Folgenden sind die Versuche mitgetheilt, welche ich über die Verzuckerung der Weizenstärke anstellte und die beweisen sollen, dass der Stärke die ihr bislang zugeschriebene Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt. Die Versuche sind unter Berücksichtigung der oben angeführten Vorsichtsmassregeln ausgeführt.

Versuch I. 3,458 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,721 Grm. absolut reiner Stärke) wurden mit 20 Ccm. Salzsäure vom

spec. Gewicht 1,125 und 180 Ccm. Wasser 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt und mit dieser Lösung die Zuckerbestimmungen ausgeführt. Zu jeder Zuckerbestimmung wurden 3 Versuche angestellt und von diesen dann das arithmetische Mittel genommen.

Da die jetzt folgenden Versuche alle eine stärkere Concentration als 1% besassen, so wurden zur Reduction nur 20 Ccm. verwandt.

20 Ccm. gaben im Mittel 0,448 Grm. Cu = 0,241 Grm. Zucker, in 250 Ccm. demnach $0{,}241 \times 12{,}5 = 3{,}0125$ Grm. Zucker.

Hieraus berechnet sich ein Zuckergehalt von 110,712 p. c.

Versuch II. 3,1905 Grm. lufttrockener Stärke (gleich 2,511 Grm. absolut reiner Stärke) sind in derselben Weise wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,4205 Grm. Cu = 0,2248 Grm. Zucker, in 250 Ccm. demnach $0{,}2248 \times 12{,}5 = 2{,}81$ Grm. Zucker = 111,907 p. c.

Versuch III. 3,547 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,791 Grm. absolut reiner Stärke) sind in derselben Weise wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,4585 Grm. Cu = 0,2471 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung $0{,}2471 \times 12{,}5 = 3{,}0947$ Grm. Zucker gleich 110,8 p. c.

Versuch IV. 3,311 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,605 Grm. absolut reiner Stärke) sind wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,43 Grm. Cu = 0,2304 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung $0{,}2304 \times 12{,}5 = 2{,}88$ Grm. Zucker = 110,556 p. c.

Versuch V. 3,2755 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 2,577 Grm. absolut reiner Stärke) sind wie Versuch I behandelt.

20 Ccm. Lösung gaben 0,429 Grm. Cu = 0,2298 Grm. Zucker, in 250 Ccm. Lösung $0{,}2298 \times 12{,}5 = 2{,}872$ Grm. Zucker gleich 111,447 p. c.

Der besseren Uebersicht halber sei es mir gestattet, in einer Tabelle die eben beschriebenen Versuche nochmals aufzuführen.

Num. des Vers.	Angew. lufttrock. Stärke.	Entspr. reine Stärke.	Reducirt. Kupfer in Mgrm.	Entspr. Traubenz. in Mgrm.	In 250 Ccm. enthalt. Traubenz. in Grm.	Procente Traubenz.
I.	3,458	2,721	448	241	3,0125	110,712
II.	3,1905	2,511	420,5	224,8	2,81	111,907
III.	3,547	2,791	458,5	246,3	3,0787	110,308
IV.	3,311	2,605	430	230,4	2,88	110,556
V.	3,2755	2,577	429	229,8	2,872	111,447

Hieraus berechnet sich ein mittlerer Procentgehalt von 110,986, also fast genau der von der Theorie verlangte Werth. Aus den eben angeführten Versuchen lässt sich

mit Leichtigkeit der Gehalt an absolut reiner Stärke berechnen. Beispielsweise will ich hier den Stärkegehalt von Versuch I berechnen.

Da 111,1 Grm. Traubenzucker 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechend sind, so entsprechen die gefundenen 3,0125 Grm. Zucker 2,711 Grm. reiner Stärke.

Aus den eben beschriebenen fünf Versuchen scheint mir zur Genüge hervorzugehen, dass die Verzuckerung der Stärke nach der bisher üblichen Formel

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

vor sich geht d. h. aus 162 Theilen absolut reiner Stärke entstehen 180 Theile Traubenzucker, oder, was dasselbe ist, aus 100 Theilen absolut reiner Stärke 111,11 Theile Traubenzucker.

B. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers durch das spec. Gewicht.

In neuester Zeit hat Dr. Salomon[1]) das spec. Gewicht einer 10proc. reinen Traubenzuckerlösung (10 Grm. zu 100 Ccm. gelöst) bei 17,5° zu 1,0381 ermittelt. Diese Zahl habe ich meinen sämmtlichen Versuchen, welche ich zur Ermittelung des Traubenzuckergehaltes durch das spec. Gewicht anstellte, zu Grunde gelegt.

Angenommen, wir hätten das spec. Gewicht einer Lösung zu 1,042 gefunden; d. h. das Gewicht von 100 Ccm. Wasser ist um 4,2 Grm. vergrössert. Da nun aber eine Gewichtszunahme von 3,81 Grm. 10 Grm. Traubenzucker entspricht, so erhalten wir die Proportion:

$3{,}81 : 10 = 4{,}2 : x$; $x = 11{,}023$ Grm. Traubenzucker in 100 Ccm. oder in 100 Grm. Lösung $1{,}042 : 11{,}023 = 10{,}636$ Grm. Traubenzucker.

Um jedoch diese Rechnung zu vermeiden, ist von Herrn Dr. Salomon[2]) eine Tabelle angefertigt, welche es ermöglicht, aus dem gefundenen spec. Gewicht die in 100 Ccm. der Lösung enthaltene Menge Traubenzucker direkt abzulesen.

[1]) Repert. analyt. Chem. 1881, S. 310 u. dies. Journ. [2] 28, 96.
[2]) Repert. analyt. Chem. 1881, S. 310.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der einzelnen Versuche selbst über.

Versuch I. 31,767 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 25 Grm absolut reiner Stärke) wurden 3 Stunden lang am Rückflusskühler mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 und 180 Ccm. Wasser im Kochsalzbade erhitzt. (Das Kochsalzbad wurde deshalb angewandt, weil sein Siedepunkt um 7° höher liegt als der des Wassers.) Darauf wurde die Lösung zu 250 Ccm. aufgefüllt, und dann in einem genau 55 Ccm. enthaltenden Kölbchen das spec. Gewicht bestimmt. Dasselbe ergab sich zu 1,05256, zieht man hiervon das einer 2proc. Salzsäure entsprechende spec. Gewicht, gleich 1,01, ab, so erhält man ein spec. Gewicht von 1,04256.

Daraus berechnet sich der Traubenzuckergehalt zu: 3,81 : 10 = 4,256 : x; x = 11,18 Grm. in 100 Ccm. Lösung; in 250 Ccm. sind demnach 27,950 Grm. Zucker, oder aus 25 Grm. reiner Stärke sind 27,95 Grm. Zucker entstanden. In Procenten ausgedrückt 111,8.

Versuch II. Es wurde genau dieselbe Menge Stärke und in derselben Weise wie in Versuch I verzuckert.

Gef. spec. Gew. = 1,05258 – 1,01 = 1,04258, entspricht 11,176 Grm. Zucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. reiner Stärke sind demnach 27,937 Grm. Zucker entstanden, oder in Procenten 111,76.

Versuch III. Genau in derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Gef. spec. Gew. = 1,0524 – 1,01 = 1,0424, entsprechend 11,128 Grm. Traubenzucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. reiner Stärke sind demnach 27,82 Grm. Traubenzucker entstanden, oder in Procenten 111,28.

Versuch IV. Genau in derselben Weise angestellt wie Versuch I.

Gef. spec. Gew. = 1,0522 – 1,01 = 1,0422, entsprechend 11,076 Grm. Zucker in 100 Ccm. Aus 25 Grm. Stärke sind demnach 27,69 Grm. Zucker entstanden, oder in Procenten 110,76.

In der nachfolgenden Tabelle sind die eben besprochenen Versuche der besseren Uebersicht wegen zusammengestellt.

Num. des Vers.	Angew. lufttrockene Stärke.	Absolut reine Stärke.	spec. Gew. minus Salzsäure.	Traubenz. in 100 Ccm. Lös. in Grm.	Procente Traubenz.
I.	31,767	25	1,0426	11,18	111,8
II.	31,767	25	1,04258	11,176	111,76
III.	31,767	25	1,0424	11,128	111,28
IV.	31,767	25	1,0422	11,076	110,76

Aus diesen Versuchen ergiebt sich ein mittleres spec. Gewicht von 1,0424 und in 100 Ccm. Lösung ein Zuckergehalt von 11,14 Grm. (oder auf 100 Theile Stärke 111,4

Theile Traubenzucker) während die Theorie einen Zuckergehalt von 11,11 Grm. und mithin ein spec. Gewicht von 1,0423 verlangt.

Diese Versuche beweisen ebenfalls, dass die Verzuckerung der Stärke gemäss der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

verläuft.

C. Durch Verzuckerung mittelst Salzsäure und Bestimmung des Traubenzuckers durch Polarisation.

Durch in neuerer Zeit angestellte Beobachtungen über das Verhalten des Traubenzuckers gegen polarisirtes Licht haben Tollens, Brown und Heron, Salomon u. A. nachgewiesen, dass dem Traubenzucker eine spec. Drehung von 58,68°, auf die Uebergangsfarbe (αj.) bezogen, zukommt, d. h. 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm., bei 17,5° gelöst, vermögen dem Strahle αj. eine Ablenkung von 58,68° zu geben.

Meine sämmtlichen Bestimmungen wurden mit einem von Schmidt und Haentsch in Berlin stammenden Soleil-Ventzke-Scheiblerschen Apparate ausgeführt, der mit einem Wild'schen Polaristrobometer verglichen war 100 Theile der Scala des von mir angewandten Apparates entsprechen 38,4 Bogengraden αj. Der Werth für αj ist dann bei allen Bestimmungen nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$$

ermittelt worden, worin αj die spec. Drehung, α die am Soleil-Ventzke-Scheibler beobachteten Grade, l die Länge des Beobachtungsrohres in Decimetern, p. das Gewicht der in 100 Ccm. der Lösung enthaltenen Trockensubstanz bedeutet.

Durch zahlreiche Versuche haben Herr Dr. Salomon und ich gefunden, dass 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm. gelöst (in Wasser) in unserem Apparate eine Drehung von 30,6° verursachten. Diese Zahl haben wir nun zur Aufstellung von zwei Tabellen benutzt, mittelst deren man mit Leichtigkeit aus den gefundenen Graden den entsprechenden

Traubenzucker und umgekehrt, aus einer bekannten Menge Traubenzucker die entsprechenden Polarisationsgrade berechnen kann.

Tabelle zur Ermittelung der Gramme wasserfreien Traubenzuckers in 100 Ccm. Lösung aus den gefundenen Graden Soleil-Ventzke-Scheibler.

Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.	Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.	Abgeles. Grade.	In 100 Ccm. Lös. enth. Traubenzuck. in Grm.
1	0,3268	5	1,634	9	2,9412
2	0,6536	6	1,9608	10	3,268
3	0,9804	7	2,2876		
4	1,3072	8	2,6144		

Tabelle zur Ermittelung der Bogenrade aus der bekannten Menge wasserfreien Traubenzuckers.

Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke-Scheibler.	Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke-Scheibler.	Trbnz. in Grm.	Grade am Soleil-Ventzke-Scheibler.
1	3,06	5	15,3	9	27,54
2	6,12	6	18,36	10	30,6
3	9,18	7	21,42		
4	12,24	8	24,48		

In Folgendem sind die Resultate, welche ich durch die Polarisation erhalten habe, wiedergegeben.

Versuch I. 31,43 Grm. lufttrockener Stärke (entsprechend 24,736 absolut reiner Stärke) wurden mit 20 Ccm. Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 und 180 Ccm. Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt und dann polarisirt.

Beobachtet im 200 Mm. Rohr 33,8° S.V.S. Nach obiger Tabelle berechneter Zuckergehalt in 100 Ccm. = 11,0458 Grm. In Procenten ausgedrückt = 111,6. Zur Bestimmung der spec. Drehung wurde mittelst des spec. Gewichts der Trockengehalt der Lösung festgestellt und darauf nach der oben angegebenen Formel der Werth für αj berechnet.

Gef. spec. Gewicht 1,0422 = 11,076 Grm. Trockensubst. in 100 Ccm. $\alpha j = 58{,}591$.

Versuch II. Ist in derselben Weise angestellt, wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 33,8° S.V.S. Berechneter Zuckergehalt = 11.0458, in Procenten ausgedrückt 111,6 %. Gef. spec. Gewicht 1,0421 = 11,049 Grm. Trockensubst. in 100 Ccm. $\alpha j = 58{,}734$.

Versuch III. In derselben Weise angestelt wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 34° S.V.S., daraus berechneter Trockengehalt in 100 Ccm. = 11,112 Grm., in Procenten ausgedrückt = 112,3 %. Gef. spec. Gewicht 1,0423 = 11,11 Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. $\alpha j = 58{,}757$.

Versuch IV. In derselben Weise angestellt, wie Versuch I.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm. Rohr = 33,9° S.V.S., daraus berechneter Zuckergehalt in 100 Ccm. = 11,0756 Grm., in Procenten ausgedrückt = 111,9 %. Gef. spec. Gewicht 1,0422 = 11,076 Grm. Trockensubstanz in 100 Ccm. $\alpha j = 58{,}59$.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich die eben beschriebenen Versuche zusammengestellt.

Num. des Vers.	Angew. lufttr. Stärke. in Grm.	Absolut reine Stärke in Grm.	Beob. Polaris. im 200 Mm.-R.	Berechnet. Traubenz. in 100 Ccm.	Procente Traubenz.	αj.
I	31,43	24,736	33,8°	11,0458	111,6	58,591
II	31,43	24,736	33,8°	11,0458	111,6	58,734
III	31,43	24,736	34°	11,112	112,3	58,757
IV	31,43	24,736	33,9°	11,0756	111,9	58,591

Hieraus ergiebt sich ein mittlerer Procentgehalt von 111,85 % Traubenzucker und in 100 Ccm. Lösung ein Zuckergehalt von 11,0698 Grm. αj ergiebt sich im Mittel zu 58,668 statt 58,63. Auch diese Versuche zeigen zur Genüge, dass aus 100 Theilen Stärke bei der Verzuckerung 111,11 Theile Traubenzucker gebildet werden. Die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker also nach der Formel

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

vor sich geht.

D. Elementaranalyse der Weizenstärke.

Obgleich schon eine grosse Reihe Elementaranalysen über die Stärke von den verschiedensten Seiten vorliegen, so weichen diese dennoch ganz erheblich von einander ab, und darf ich es daher nicht unterlassen, auch an dieser Stelle darauf zurückzukommen.

Der grösste Theil der ausgeführten Elementaranalysen bezieht sich auf bei 100° getrocknete Stärke.

Da nun diese Temperatur zum Trocknen derselben, wie schon oben angeführt, nicht ausreicht, so scheint mir hierin

der Grund zu liegen, weshalb die Analysen so von einander abweichen.

So fand Prout z. B. in einer Elementaranalyse der Weizenstärke:

lufttrocken:	37,5 % C	6,94 % H	55,56 % O
bei 100° getrock.	42,8 „	6,35 „	50,85 „
„ 140° „	44,0 „	6,2 „	49,8 „
Marcet bei 100° getrock.	43,7 % C	6,7 % H	49,6 % O
Dean „ 100° „	44,0 „	6,53 „	49,43 „ [1])

Sämmtliche Verbrennungen wurden mit gut getrocknetem Sauerstoff ausgeführt, welcher nachher durch trockene und von Kohlensäure befreite Luft verdrängt wurde.

Probe I. 0,4775 Grm. lufttrockener Stärke = 0,38 Grm. absolut reiner.

Gef. CO_2 = 0,621 Grm., H_2O = 0,3065 nach Abzug anhaft. = 0,21 Grm. Berechnung: 44,21 % C, 5,868 % H, 49,922 % O.

Probe II. 0,488 Grm. luftrock. Stärke = 0,384 Grm. absolut reiner. Gef. CO_2 = 0,6315 Grm., H_2O = 0,3075 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,2085 Grm. Berechnung: 44,79 % C, 6,041 % H, 49,169 % O.

Probe III. 0,5195 Grm. lufttr. = 0,4088 Grm. absolut reiner Stärke. Gef. CO_2 = 0,6685 Grm., H_2O = 0,327 Grm. nach Abzug anhaft. 0,223 Grm. Berechnung: 44,681 % C, 5,87 % H, 49,449 % O.

Probe IV. 0,554 Grm. lufttrock. = 0,436 Grm. absolut reiner Stärke. Gef. CO_2 = 0,717 Grm., H_2O = 0,353 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,2616 Grm. Berechnung: 44,839 % C, 6,651 % H, 48,41 % O.

Probe V. 0,633 Grm. lufttrock. = 0,498 Grm. absolut reiner Stärke. Gef. CO_2 = 0,8175 Grm., H_2O = 0,406 nach Abzug anhaft. = 0,2786 Grm. Berechnung: 44,718 % C, 6,205 % H, 49,077 % O.

Probe VI. 0,615 Grm. lufttrock. = 0,484 Grm. absolut reiner Stärke. Gef. CO_2 = 0,786 Grm., H_2O = 0,374 Grm. nach Abzug anhaft. = 0,251 Grm. Berechnung: 44,277 % C, 5,785 % H, 49,938 % O.

Aus diesen sechs Verbrennungen ergiebt sich ein Mittel von 44,573 % C, 6,07 % H und 49,344 % O.

Die Verbindung $C_6H_{10}O_5$ enthält:

Berechnet.	Gefunden.	Die Verb. $C_{36}H_{62}O_{31}$ enthält:
44,44 % C	44,573 % C	43,636 % C
6,172 „ H	6,07 „ H	6,262 „ H
49,382 „ O	49,344 „ O	50,102 „ O

Man ersieht hieraus, dass die gefundenen Zahlenwerthe

[1]) Diese Zahlen sind Gmelin-Kraut, org. Chemie 4. Aufl. Bd. 4, Abthlg. I, S. 538 entnommen.

mit denen nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ berechneten fast genau übereinstimmen.

Aus den bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultaten glaube ich nun mit voller Sicherheit die der Weizenstärke zukommende chemische Zusammensetzung ableiten zu dürfen und somit die Frage: „Ist die Weizenstärke nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ oder ist dieselbe nach der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ zusammengesetzt?“ zum endgültigen Abschluss zu bringen.

Nehmen wir an, dass die von Naegeli und Sachsse für die Stärke angenommene Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ diejenige sei, welche sich den Thatsachen am Besten anschliesse, so müssten bei der Ueberführung der Stärke in Traubenzucker aus 100 Theilen reiner Stärke 109,09 Theile Traubenzucker oder aus 990 Theilen reiner Stärke 1080 Theile Traubenzucker entstehen, mit anderen Worten, die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker müsste nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{62}O_{31} + 5H_2O = 6C_6H_{12}O_6$$

verlaufen.

Mit diesen Zahlen stehen nun aber, wie wir gesehen haben, die von mir bei der Verzuckerung der Weizenstärke gefundenen durchaus nicht im Einklange, sondern zeigen vielmehr, dass bei der Verzuckerung der Weizenstärke aus 100 Theilen reiner Stärke 111,11 Theile Traubenzucker oder aus 162 Theilen reiner Stärke 180 Theile Traubenzucker entstehen, und mithin die Umwandlung der Weizenstärke in Traubenzucker nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$$

vor sich geht.

Da nun ausserdem, wie schon oben gezeigt, auch die von mir bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen nicht mit den nach der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ berechneten übereinstimmen, wohl aber mit denen, welche nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ berechnet sind, so scheint es mir demnach keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass die Weizenstärke nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt ist.

Einwirkung verdünnter Essigsäure auf Stärke.

Beim weiteren Verfolg meiner Untersuchungen über die Stärke und deren Umwandlungsproducte durch chemische

Agentien wurde ich dazu geführt, die durch Behandeln der Stärke mit verdünnten organischen Säuren entstehenden Körper zu untersuchen. Bei Durchsicht der Literatur über diesen Punkt fiel es mir auf, dass über die Einwirkung der Essigsäure von mittlerer Concentration auf Stärke nur wenige und zum Theil ganz widersprechende Angaben vorliegen. So erhielt z. B. Béchamp[1]) durch 1- bis 2stündiges Erhitzen von Stärkemehl mit Essigsäure (bei 100°) in zugeschmolzenen Röhren eine Flüssigkeit von grossem Rotationsvermögen, die durch Jod blau gefärbt wurde und mit Alkohol einen Niederschlag gab; nach längerem Erhitzen (12 bis 28 Stunden) auf 100° bis 130° hatte die Flüssigkeit an Rotationsvermögen verloren, gab mit Alkohol keine Fällung mehr und hinterliess beim Eindampfen einen nicht gährungsfähigen Rückstand. Mit dieser Angabe stimmen die von Kirchhoff und Biot[2]) gemachten überein, während nach den Angaben von Persoz[3]) durch Behandeln der Stärke mit wässriger Essigsäure erst Dextrin und dann Zucker entsteht.

Da nun diese Daten auch noch zum grössten Theil einer früheren Zeit angehören, so erschien es mir geboten, die Frage: „Welche Umwandlungsproducte entstehen durch Behandeln der Stärke mit mässig concentrirter Essigsäure?“ einer näheren Betrachtung zu unterwerfen.

Durch eine Reihe von Versuchen, welche mit Essigsäure von verschiedener Stärke ausgeführt wurden, suchte ich zunächst diejenige Concentration zu ermitteln, bei welcher voraussichtlich die besten Resultate zu erwarten waren. Dieselben führten mich auch alsbald zu der Ueberzeugung, dass es für meine Zwecke am Entsprechendsten sei, eine 20proc. Säure zu verwenden, und ist diese Concentration auch bei allen Versuchen innegehalten.

Zur Ausführung sämmtlicher Versuche bediente ich mich einer Reisstärke, von welcher 120,71 Grm. lufttrockener Stärke genau 100 Grm. absolut reiner Stärke entsprechend

---

[1]) Dies. Journ. **69**, 548.
[2]) Compt. rend. **17**, 1064.
[3]) Gmelin-Kraut, org. Chemie 4. Aufl. Bd. 4 Abthlg. I, S. 545.

waren. Bei jedem Versuch wurde stets diejenige Menge Stärke angewandt, welche erforderlich war, um eine annähernd 10proc. Lösung zu erhalten.

Versuch I. Zu demselben wurden 25 Grm. absolut reiner Stärke, entsprechend 30,17 Grm. lufttrockener, angewandt. Diese 30,17 Grm. wurden 10 Stunden lang im Kochsalzbade mit einer 20% Essigsäure (166,60 Grm. 30% Essigsäure zu 250 Ccm.) am Rückflusskühler erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. verdünnt und darauf in der schon erwähnten Art und Weise das spec. Gewicht der Lösung ermittelt. Dieses ergab sich nach Abzug des spec. Gewichts einer 20% Essigsäure zu 1,0364. Daraus berechnet sich unter Zugrundelegung des Factors 3,62 (das von mir für das Dextrin α ermittelte spec. Gewicht siehe Versuch III) ein Trockengehalt von 10,055 Grm. in 100 Ccm. Lösung.

Die Polarisation dieser Lösung betrug im 200 Mm. Rohr 103,5° S.V.S. Die spec. Drehung der Substanz beträgt demnach $\alpha j = 197{,}633°$. (Die spec. Drehung ist nach der Formel $\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p}$ berechnet.)

Die Lösung gab mit Jod eine roth-violette Färbung, mit Alkohol einen weissen Niederschlag und reducirte Fehling'sche Lösung.

Versuch II. Hierbei wurden 25 Grm. absolut reiner, gleich 30,17 Grm. lufttrockener Stärke 8 Stunden lang mit einer 20proc. Essigsäure in der Bombe im Kochsalzbade erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt und dann das spec. Gewicht, und die Polarisation der Lösung bestimmt.

Gefundenes spec. Gewicht nach Abzug desjenigen der Essigsäure = 1,0372. Daraus berechneter Trockengehalt = 10,276 Grm. in 100 Ccm. Lösung. Beobachtete Drehung = 104° S.V.S.; hieraus berechnet sich eine spec. Drehung von $\alpha j = 194{,}317°$.

Die Lösung wurde durch Jod ebenfalls roth-violett gefärbt, gab mit Alkohol einen Niederschlag und reducirte Fehling'sche Lösung. —

Diese beiden Versuche hatten nur den Zweck zu ermitteln,

wie weit die Umwandlung der Stärke durch Essigsäure vor sich gegangen und was im Wesentlichen für Producte entstanden waren. In dem folgenden Versuche suchte ich nun zunächst den durch Alkohol fällbaren Körper zu erhalten und darauf die Eigenschaften desselben festzustellen.

Darstellung des Dextrins.

Versuch III. Zu diesem Versuche wurden drei Bomben, von denen jede mit 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrockener) und einer 20procent. Essigsäure beschickt war, 7 Stunden unter Druck im Kochsalzbade erhitzt, darauf der Inhalt einer jeden Bombe zu 250 Ccm. verdünnt und abfiltrirt.

Die klare Lösung wurde nun mit absolutem Alkohol versetzt, und so ein schleimiger Körper ausgeschieden, der sich schnell auf dem Boden des Gefässes absetzte. Um denselben ganz von Essigsäure und sonstigen Verunreinigungen zu befreien, wurde derselbe wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Nachdem diese Operation viermal wiederholt war, wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und konnte schon nach einigen Tagen zu einem feinen weissen Pulver zerrieben werden. (Aus 25 Grm. Stärke wurden ungefähr 15—20 Grm. reines Dextrin erhalten.)

Die genauere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass derselbe vollständig identisch ist mit der von Bondonneau[1]) als Dextrin α bezeichneten Substanz. Nach den Angaben dieses Chemikers wird das Dextrin α durch Jod roth gefärbt, durch Alkohol aus seinen Lösungen ausgefällt und besitzt endlich eine spec. Drehung von $\alpha(D) = 186^0$. Rechnet man die spec. Drehung von αD auf αj nach dem von Brown und Heron[2]) angegebenen Verhältnisse

$$\alpha j : \alpha D = 24 : 21{,}54$$

oder

$$\alpha D : \alpha j = 1 : 1{,}1124$$

um, so erhält man eine spec. Drehung von $\alpha j = 207{,}24^0$ eine Zahl, welche, wie wir gleich sehen werden, fast genau mit der von mir für den Strahl αj ermittelten übereinstimmt.

[1]) Ber. Berl. chem. Gesell. 9, 61 und 69.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 199 S. 179 Anm.

Probe I. 4,821 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das spec. Gewicht dieser Lösung betrug 1,03449; rechnen wir dieses auf 10 Grm. der Substanz, zu 100 Ccm. gelöst, um, so erhalten wir ein spec. Gew. von 1,0358. Die beobachtete Drehung betrug 51,8° S.V.S. im 100 Mm. Rohr; es berechnet sich daraus nach der Formel $\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l \times p.}$ eine spec. Drehung von 206,297° αj.

Probe II. 4,319 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das gefundene spec. Gewicht betrug 1,03161; auf 10 Grm. in 100 Ccm. berechnet: 1,0366.

Im 100 Mm.-Rohr wurde eine Drehung von 46,8° S.V.S. beobachtet, die daraus berechnete Drehung beträgt $\alpha j = 208{,}048°$.

Probe III. 4,5465 Grm. Substanz sind zu 50 Ccm. gelöst. Das gefundene spec. Gewicht betrug 1,03291; auf 10 Grm. in 100 Ccm. berechnetes spec. Gewicht = 1,0362.

Beobachtete Drehung im 100 Mm.-Rohr 49° S.V.S. Daraus berechnete Drehung für $\alpha j = 207{,}104°$.

Aus diesen drei Bestimmungen ergiebt sich für 10 Grm. Dextrin, zu 100 Ccm. gelöst, im Mittel ein spec. Gewicht von 1,0362 und eine spec. Drehung von $\alpha j = 207{,}149°$, welcher Werth von dem, nach den Angaben Bondonneau's, für Dextrin α berechneten $\alpha j = 207{,}24°$ nur um 0,091 abweicht.

Die bei der Elementaranalyse dieses Körpers erhaltenen Zahlen stimmen ebenfalls mit denen, welche die für das Dextrin angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt.

Probe I. Angewandt sind 0,222 Grm. Substanz.

Gef. $CO_2 = 0{,}3615$ Grm., berechneter C = 44,369
„ $H_2O = 0{,}126$ „ „ H = 6,3063
O = 49,3247

Probe II. Angewandt sind 0,2885 Grm. Substanz.

Gef. $CO_2 = 0{,}4705$ Grm., berechneter C = 44,402
„ $H_2O = 0{,}1685$ „ „ H = 6,828
O = 48,77

Probe III. Angewandt sind 0,1847 Grm. Substanz.

Gef. $CO_2 = 0{,}301$ Grm., berechneter C = 44,402
„ $H_2O = 0{,}1065$ „ „ H = 6,341
O = 49,257

Aus diesen drei Verbrennungen ergiebt sich im Mittel eine proc. Zusammensetzung von 44,391% C, die Formel verlangt 44,44% C
6,491% H „ „ „ 6,172% H
49,118% O „ „ „ 49,382% O

Dass der Wasserstoffgehalt in Analyse II etwas zu

hoch ausgefallen ist, findet seine Erklärung dadurch, dass die Substanz vorher nicht genügend getrocknet war.

Die Auflösung des von mir erhaltenen Körpers wurde durch Jod roth gefärbt. Fehling'sche Lösung wurde durch denselben nicht reducirt.

Da die Eigenschaften des Körpers, welcher mir zur Verfügung stand, vollkommen mit denen übereinstimmen, welche Bondonneau an seinem Dextrin α beobachtet hatte, so unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass dieselben vollkommen identisch sind. Da nun sämmtliche Lösungen, welche ich durch Einwirkung von Essigsäure auf Stärke erhielt, Fehling'sche Lösung, je nachdem die Einwirkung der Säure von längerer oder kürzerer Zeitdauer gewesen war, mehr oder weniger reducirten, diese Reduction aber von dem gebildeten Dextrin nicht herrührte, so handelte es sich jetzt darum, den Körper zu bestimmen, durch welchen die Reduction herbeigeführt wurde. Ausserdem hatte ich auch an den erhaltenen Lösungen die Beobachtung gemacht, dass mit zunehmendem Reductionsvermögen die Lösungen an Rotationsvermögen verloren.

Es waren dies Erscheinungen, welche mit Bestimmtheit annehmen liessen, dass die Einwirkung der Essigsäure auf Stärkemehl nicht nur auf einer blossen Umwandlung desselben in Dextrin beruhe, sondern eine weitergehende Umwandlung der Stärke zur Folge habe.

In der That habe ich durch Versuche gefunden, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Essigsäure auf Stärkemehl Traubenzucker gebildet wird, und es ist mir, wenn auch mit grossen Schwierigkeiten, gelungen, denselben isolirt darzustellen. Die zunächst folgenden Versuche sind bestimmt, zu beweisen, dass durch Einwirkung von Essigsäure auf Stärke überhaupt Traubenzucker gebildet wird.

Versuch IV. Es wurden 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. luftrockener) angewandt. Diese wurden mit einer 20proc. Essigsäure 4 Stunden im Kochsalzbade erhitzt und alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht dieser Lösung wurde nach Abzug des einer 20procent. Essigsäure entsprechenden zu 1,0304

gefunden. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 8,398 Grm. pro 100 Ccm. Lösung.

Die beobachtete Drehung betrug 87,2° S.V.S. Daraus berechnet sich für αj eine Drehung von 199,361°.

Durch Jod wurde die Lösung violett gefärbt. Zur Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers wurden 55 Ccm. der Lösung = 4,618 Grm. Trockensubstanz zu 250 Ccm. gelöst, und nach Allihn's Methode mit alkalischer Kupferlösung behandelt. Reducirt waren 0,365 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,079 Grm. Kupfer. Da nun nach Allihn 1,852 Grm. Kupfer 1 Grm. Dextrose entsprechend sind, so entsprechen diese 0,079 Grm. Kupfer 0,0426 Grm. Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,426 Grm. Traubenzucker und 10—0,426 = 9,574 Grm. Dextrin enthalten.

Da nun 10 Grm. Traubenzucker zu 100 Ccm. gelöst eine Drehung von $\alpha j = 58{,}68°$ bewirken, so beträgt die Drehung von 0,426 Grm. Traubenzucker 2,505 αj.

10 Grm. Dextrin α, zu 100 Ccm. gelöst, besitzen, wie ich eben gezeigt habe, eine spec. Drehung von 207,149° (αj).

Es müssten demnach 9,573 Grm. Dextrin eine Drehung von 198,312° (αj) hervorrufen. Die gesammte berechnete Drehung von 10 Grm. des Gemisches beträgt demnach $198{,}312° + 2{,}505° = 200{,}83°$ (αj), statt der gefundenen 199,361° (αj).

Versuch V. Es wurden ebenfalls 25 Grm. absolut reiner Stärke (entsprechend 30,17 Grm. lufttrockener) mit 20proc. Essigsäure in der Bombe im Kochsalzbade erhitzt und zwar 6 Stunden lang. Darauf wurde die Flüssigkeit zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 1,0315. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 8,702 Grm. für 100 Ccm. Lösung. Im 200 Mm.-Rohre wurde eine Drehung von 89,3° beobachtet. Daraus berechnet sich für αj eine spec. Drehung von 197,03°. 55 Ccm. der Lösung, gleich 4,786 Grm. Trockensubstanz, wurden zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 0,49 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,102 Grm. Kupfer. Da 1,852 Grm. Kupfer =

1 Grm. Traubenzucker sind, so entsprechen diese 0,102 Grm. Kupfer 0,05508 Grm. Traubenzucker.

In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,5508 Grm. Traubenzucker und 9,45 Grm. Dextrin enthalten.

10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68°. 0,5508 Grm. demnach eine solche von 3,227° (αj). 10 Grm. Dextrin α drehen 207,149°. 9,45 Grm. demnach 195,755°.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt 198,982° (αj), statt der gefundenen 197,03° (αj).

Versuch VI. 25 Grm. reiner Stärke (30,17 Grm. lufttrock.) sind mit einer 20proc. Essigsäure 8 Stunden im Kochsalzbade in der Bombe erhitzt, darauf zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das spec. Gewicht der Lösung betrug 1,0337 und berechnet sich daraus ein Trockengehalt von 9,309 Grm. Es wurde im 200 Mm.-Rohr eine Drehung von 95,4° S.V.S. beobachtet, und berechnet sich hieraus eine Drehung von 196,764° αj.

55 Ccm. der Lösung gleich 5,119 Grm. Trockensubstanz, sind zu 250 Ccm. gelöst und reducirten diese 0,48 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,093 Grm. Kupfer. Diese 0,093 Grm. Kupfer entsprechen 0,0502 Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,502 Grm. Traubenzucker und 9,498 Grm. Dextrin enthalten.

Die 0,502 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 2,945° (αj).

9,498 Grm. Dextrin verlangen eine Drehung von 196,75°.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt 199,695°, statt der gefundenen 196,764° αj.

Versuch VII. 25 Grm. absolut reiner Stärke (30,17 lufttrocken.) sind mit 20 procent. Essigsäure 10 Stunden im Kochsalzbade in der Bombe erhitzt, alsdann zu 250 Ccm. aufgefüllt.

Das ermittelte spec. Gewicht betrug 1,0334. Daraus berechnet sich ein Trockengehalt von 9,226 Grm.

Die beobachtete Drehung betrug im 200 Mm.-Rohr 93° S.V.S., die daraus berechnete spec. Drehung αj = 193,54°. 55 Ccm. dieser Lösung = 5,074 Grm. Trockensubstanz wurden

zu 250 Ccm. gelöst und reducirten 0,677 Grm. Kupfer. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,133 Grm. Kupfer. Diese 0,133 Grm. Kupfer sind aber 0,0718 Grm. Traubenzucker entsprechend. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,718 Grm. Traubenzucker und 9,282 Grm. Dextrin enthalten.

Die 0,718 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 4,213° (αj).

Die 9,282 Grm. Dextrin verlangen eine Drehung von 192,275° (αj).

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt demnach 196,498° statt der gefundenen 193,54° (αj).

Der besseren Uebersicht halber seien die in diesen vier Versuchen erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt:[1])

Num. des Vers.	Zeit der Einw.	Gef. spec. Gewicht.	Berechnet. Trocken-gehalt.	Gefund. spec. Dreh. αj.	In 10 Grm. enthalt. Traubenz.	Berechnet. Gesammt-Drehung.
IV	4	1,0304	8,398	199,361	0,426	200,83
V	6	1,0315	8,702	197,03	0,55	198,982
VI	8	1,0337	9,309	196,764	0,502	199,695
VII	10	1,0334	9,226	193,54	0,712	196,498

Aus diesen vier Versuchen ist ersichtlich, dass das Rotationsvermögen der Substanz mit der Zeit abnimmt und zwar in dem Maasse, als die Bildung des Traubenzuckers fortschreitet.

Der folgende Versuch, welcher mit einer grösseren Menge von Stärke ausgeführt wurde, zeigt die eben gemachte Wahrnehmung noch deutlicher.

Bei der Ausführung dieses Versuches wurden von Zeit zu Zeit Proben genommen, in denselben der Traubenzucker bestimmt, und so das Fortschreiten der Traubenzuckerbildung beobachtet.

[1]) Dass sich zwischen den gefundenen und berechneten spec. Drehungen Differenzen von ungefähr 3° zeigen, führe ich darauf zurück, dass das Gemisch nicht aus reinem Dextrin α und Traubenzucker besteht, sondern dass in demselben noch andere Arten von Dextrin mit einer geringeren spec. Drehung enthalten sind.

Versuch VIII. Hierbei sind 200 Grm. absolut reiner Stärke (241,42 Grm. lufttrockene) mit 20proc. Essigsäure 14 Stunden am Rückflusskühler im Salzbade gekocht, nach dieser Zeit zu 2 Liter aufgefüllt und von dem ungelösten Rückstande abfiltrirt.

a) Gef. spec. Gewicht = 1,0375, daraus berechneter Trockengehalt gleich 10,35 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 100,6° S.V.S.

Hieraus berechnete spec. Drehung = 186,458° (αj).

b) Der übrigbleibende Theil wurde gewogen und nochmals 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, alsdann wieder zu dem ursprünglichen Gewichte aufgefüllt, und dann die Bestimmung des spec. Gewichts und der Polarisation ausgeführt.

Gef. spec. Gewicht = 1,0372, daraus berechneter Trockengehalt = 10,276 Grm.

Beobachtete Polarisation im 200 Mm.-Rohr = 96,5° S.V.S., berechnete spec. Drehung αj = 180,383°.

c) Die Lösung wurde ganz wie bei b. behandelt und weitere 8 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0376, berechneter Trockengehalt = 10,387 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 96,5° S.V.S., berechnete spec. Drehung αj = 178,2805°.

d) Lösung wie bei b und c behandelt und nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0372, berechneter Trockengehalt gleich 10,276 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 94° S.V.S., berechnete spec. Drehung = 175,632° αj.

e) Lösung wie b behandelt und nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0375, berechneter Trockengehalt gleich 10,359 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 94° S.V.S., berechnete spec. Drehung = 174,225° αj.

f) Der Rest der Lösung wurde nochmals 9 Stunden gekocht.

Gef. spec. Gewicht = 1,0375, berechneter Trockengehalt gleich 10,359 Grm.

Beobachtete Drehung im 200 Mm.-Rohr = 90,8° S.V.S., berechnete spec. Drehung. = 168,294° aj.

Berechnung des gebildeten Traubenzuckers und Dextrins.

Bei Berechnung der Gesammtdrehung ist das von Bondonneau als Dextrin β bezeichnete Dextrin mit einer spec. Drehung von $\alpha j = 196{,}099°$ angewandt, weil die auf Dextrin α mit der spec. Drehung $\alpha j = 207{,}140°$ berechneten Zahlen zu hoch ausfallen, während die auf Dextrin β berechneten mit den gefundenen annähernd übereinstimmen.

Ich führe hier nur die Resultate von a und f an:

a) 50 Ccm. der Lösung = 5,179 Grm. Trockensubstanz sind zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 0,375 Grm. Cu. 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,072 Grm. Cu. Diese 0,072 Grm. Cu sind gleich 0,0388 Grm. Traubenzucker. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 0,388 Grm. Traubenzucker und 9,612 Grm. Dextrin enthalten.

10 Grm. Trauberzucker bewirken eine Drehung von 58,68° αj, die 0,388 Grm. demnach eine solche von 2,276°. 10 Grm. Dextrin β drehen 196,099° αj. 9,612 Grm. demnach 188,49° αj.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt demnach 190,766° αj, statt der gefundenen 186,458° αj. Die auf Dextrin α berechnete Gesammtdrehung beträgt 201,409° αj, statt der gefundenen 186,452° αj.

f) 50 Ccm. der Lösung, entsprechend 5,179 Grm. Trockensubstanz, sind zu 250 Ccm. aufgefüllt und reducirten diese 1,73 Grm. Cu.

1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 0,334 Grm. Cu., diese 0,334 Grm. Cu. sind aber 0,1803 Grm. Traubenzucker entsprechend.

In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 1,803 Grm. Traubenzucker und 8,197 Grm. Dextrin enthalten. 10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68° αj, 1,803 Grm. demnach eine solche von 10,569° αj. 10 Grm. Dextrin β verlangen eine Drehung von 196,099° αj, 8,197 Grm. demnach eine solche von 160,742° αj.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt 171,311° αj, statt der gefundenen 168,294° αj. Die auf Dextrin α berechnete Gesammtdrehung beträgt 180,256°, statt der gefundenen 168,294° αj.

Der besseren Uebersicht wegen habe ich in der nachfolgenden Tabelle die verschiedenen bei Versuch VIII erhaltenen Zahlen zusammengestellt:

Num. der Probe.	Zeit der Kochg.	Gefund. spec. Gewicht.	Berechn. Trockeng.	Gefund. spec. Drehung	Berechn. Gesammtdrehung.	In 10 Grm. enthalt. Traubenz.
a	14 St.	1,0375	10,359	186,458	190,766	0,388
b	20 „	1,0372	10,276	180,303		
c	28 „	1,0376	10,387	178,280		
d	37 „	1,0372	10,276	175,632		
e	46 „	1,0375	10,359	174,225		
f	55 „	1,0375	10,359	168,294	171,311	1,803

Wir ersehen aus diesen Zahlen ganz deutlich, dass mit abnehmendem Rotationsvermögen der Lösung der Gehalt derselben an Traubenzucker zunimmt.

Versuch IX. Dieser Versuch war bestimmt, den gebildeten Traubenzucker zu isoliren, und gebe ich daher lediglich nur die Operationen an, welche zu diesem Zwecke dienten und mit deren Hülfe es mir gelungen ist, den Traubenzucker möglichst rein darzustellen. 250 Grm. lufttrockener Stärke wurden mit soviel 20procent. Essigsäure behandelt als erforderlich war, um am Schlusse der Reaction eine 10procent. Lösung zu erhalten. Dieses Gemisch von Stärke und Essigsäure ist so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis mit Jod keine Färbung und mit Alkohol keine Fällung mehr auftrat (hierzu waren 144 Stunden erforderlich), bis also anzunehmen war, dass die grösste Menge des zu Anfang gebildeten Dextrins in Traubenzucker umgewandelt war. Darauf wurde die Lösung von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt, abgedampft und so oft mit Wasser aufgenommmen und wieder abgedampft, bis sämmtliche Essigsäure verjagt war. Die stark gefärbte Lösung wurde nun mit gereinigter Knochenkohle behandelt und darauf bis zur schwachen Syrupconsistenz eingedampft.

Das spec. Gewicht dieser Lösung wurde zu 1,1327 bestimmt und berechnet sich hieraus ein Trockengehalt von 34,829 Grm. (als Factor diente 3,81), welcher mit der directen Trockengehaltsbestimmung genau übereinstimmt.

Die Polarisation wurde im 100 Mm.-Rohr zu 75,75° S.V.S. gefunden, und berechnet sich hieraus eine spec. Drehung von $\alpha j = 83{,}516°$.

Zur Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers wurden 50 Ccm. der Lösung = 17,414 Trockensubstanz zu 500 Ccm. verdünnt und von dieser Verdünnung wieder 100 Ccm. = 3,482 Grm. zu 250 Ccm. verdünnt und reducirten diese 5,212 Grm. Cu. — 1 Grm. Trockensubstanz entspricht demnach 1,496 Grm. Cu. In 10 Grm. des Gemisches sind demnach 8,077 Grm. Traubenzucker und 1,923 Grm. Dextrin enthalten. 10 Grm. Traubenzucker verlangen eine Drehung von 58,68° αj, 8,077 Grm. demnach eine solche von 47,395° αj. 10 Grm. Dextrin β drehen 196,099° αj, 1,923 Grm. demnach 37,709° αj.

Die berechnete Gesammtdrehung beträgt demnach 85,104° αj, statt der gefundenen 83,516° αj. Auf Dextrin α berechnet beträgt die Gesammtdrehung 87,298° αj.

Die Substanz wurde nun mit Sand im Luftbade bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockene gedampft und dann mit Methylalkohol aufgenommen, um den Traubenzucker auszuziehen. Da jedoch von demselben alles aufgelöst wurde, so blieb nichts weiter übrig, als die Lösung zur starken Syrupconsistenz einzudampfen und sich selbst zu überlassen.

Nach Verlauf von etwa 2 Monaten fing die Lösung an, an den Seiten des Gefässes auszukrystallisiren. Die Krystallisation wurde durch Mischen des Syrups mit den Krystallen wesentlich beschleunigt, so dass nach einigen Tagen die ganze Masse fest geworden war. Der Traubenzucker konnte jedoch in Folge des anhaftenden Dextrins nicht rein erhalten werden.

Dieses Gemisch wurde daher mit kochendem, absolutem Alkohol behandelt, durch welchen der Traubenzucker gelöst wurde, während das Dextrin ungelöst zurückblieb. Die Lösung wurde nun zur Syrupconsistenz eingedampft, und schied sich aus derselben der Traubenzucker in wohl ausgebildeten Krystallen ab.

Ein Theil der Krystalle mit dem Syrup wurde in Wasser gelöst und mit dieser Lösung das spec. Gewicht und die Polarisation bestimmt.

Gef. spec. Gew. = 1,04031, daraus berechneter Trockengehalt = 10,58 Grm.

Beobachtete Drehung im 100 Mm.-Rohr = 16,1° S.V.S. Daraus berechnet sich für 10 Grm. in 100 Ccm. gelöst eine spec. Drehung von $\alpha j = 58{,}435°$, statt der von 10 Grm. Traubenzucker, in 100 Ccm. gelöst, verlangten 58,68 αj.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel mehr, dass durch Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl Traubenzucker gebildet wird.

Zum Schluss seien die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen hier übersichtlich zusammengestellt.

Behandelt man Stärke mit Essigsäure von mittlere Concentration und zwar zunächst vier Stunden lang unter Druck, so erhält man eine Lösung, welche mit Jod eine rothe Färbung und mit Alkohol einen weissen Niederschlag giebt; dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung nur in sehr geringem Masse, besitzt aber ein ziemlich starkes Rotationsvermögen. Scheidet man nun den durch Alkohol fällbaren Körper ab, reinigt denselben auf die a. a. O. angegebene Weise und unterwirft denselben darauf einer genaueren Untersuchung, so findet man, dass derselbe ein Dextrin ist und zwar die von Bondonneau mit Dextrin α bezeichnete Modification.

Nach meinen Beobachtungen besitzt das Dextrin α eine spec. Drehung von 207,149° αj und ein spec. Gewicht von 1,0362 (10 Grm. zu 100 Ccm. gelöst), reducirt aber Fehling'sche Lösung nicht und giebt mit Jod eine rothe Färbung.

Durch vierstündige Einwirkung der Essigsäure auf Stärkemehl wird dasselbe demnach fast ausschliesslich in Dextrin α verwandelt, welchem, wie schon oben gezeigt, Spuren von Traubenzucker beigemengt sind.

Wird nun die Einwirkung der Essigsäure fortgesetzt und durch von Zeit zu Zeit genommene Proben der weitere Verlauf der Reaktion beobachtet, so zeigt sich, dass das Rotationsvermögen der Lösung im Abnehmen, das Reductionsvermögen dagegen im steten Zunehmen begriffen ist. Diese beiden Erscheinungen stehen im innigsten Zusammenhange mit der immer mehr und mehr fortschreitenden Umwandlung

des Dextrin α in Traubenzucker. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich somit, dass durch Behandeln der Stärke mit Essigsäure zunächst Dextrin und darauf Traubenzucker gebildet wird.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium d. Herzogl. technischen Hochschule.

Ueber Brom- und Jodmagnesium;

von

Otto Lerch.

Die Verbindungen des Magnesiums mit Brom und Jod, sowie deren Hydrate und Doppelsalze, sind bisher Gegenstand eingehender Untersuchungen nicht gewesen.

So ist von dem wasserfreien Brommagnesium wenig mehr als dessen Existenz bekannt; das Jodmagnesium ist noch nicht dargestellt. Ueber die Hydrate und Doppelsalze beider Körper finden sich nur vereinzelte Angaben.

Der Verfasser hat sich bestrebt, diese Lücke auszufüllen. Es ist ihm gelungen, das wasserfreie Bromid, auch das Jodid darzustellen, desgleichen die Hydrate und einige Doppelsalze.

Brommagnesium.

Die ältesten Angaben über diesen Körper rühren von Serullas[1]) (1832) her. Er bemerkte nämlich, dass beim Ueberleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Kohle und Magnesia eine geschmolzene Masse entstand, die er für Brommagnesium hielt. Er beobachtete, dass ein Theil dieser Substanz in die Vorlage übergehe, und dass ein anderer Theil im Rohre zurückbleibe. Er beschreibt dieselbe als nicht flüchtig, in der Rothgluth schmelzend und von krystallinischem Gefüge. Denselben Weg der Darstellung beschritt Löwig und fügte den Beobachtungen Serullas'

[1]) Pogg. Ann. 24, 343. — Journ. chim. méd. 8, 4.

hinzu, dass das Bromid unter Zischen im Wasser sich löst und durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Brom bezw. Bromwasserstoff zersetzt wird.

Eine die Zusammensetzung des Körpers darthuende Analyse ist bisher nicht ausgeführt worden; dies liegt wohl daran, dass der Körper sich nicht hat isoliren lassen.

Durch das von den beiden vorgenannten Forschern eingeschlagene Verfahren kann jenes Bromid wohl gebildet, aber doch nicht so rein dargestellt werden, dass von seinen Eigenschaften ein klares Bild gewonnen werden kann. Da das Bromid nämlich, wie ja auch das Chlorid, selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht destillirt, überdies in heissem Zustande vom Sauerstoff der Luft leicht verändert wird, so lässt es sich von der Kohle, sowie der überschüssigen Magnesia nicht vollständig trennen.

Der Verfasser hat deshalb diesen Weg zur Darstellung des Körpers planmässig nicht eingeschlagen und hat, um diese Uebelstände auszuschliessen, die directe Darstellung desselben aus den Elementen angestrebt, welcher Methode freilich namhafte Schwierigkeiten entgegenstanden. Das Magnesium äussert nämlich auffälligerweise zum Brom und zu anderen Körpern bei niederer Temperatur ein sehr geringes Vereinigungsbestreben, wodurch der Bildungsprocess unerwartet erschwert wird. Wanklyn und Chapman[1]) bemerkten, dass flüssiges Brom metallisches Magnesium nicht angreift.

Der Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dass Brommagnesium direct sich nur dann bildet, wenn auf sehr stark erhitztes Magnesium Brom in Dampfform einwirkt. Um die bei der Ausführung dieses Processes auftretenden Schwierigkeiten zu überwinden, ist vom Verfasser folgendes Verfahren eingeschlagen worden. An eine an einem Ende zugeschmolzene vertical eingespannte Röhre von sehr schwer schmelzbarem Glase (etwa 10 Mm. Durchmesser, 200 Mm. Länge) bringt man erbsengrosse Stücke von metallischem Magnesium

[1]) Journ. chem. soc. [2] 4, 141. — Jahresber. d. Chem. 1868, S. 189.

und erhitzt vermittelst einer Gebläseflamme den unteren Theil derselben. Bis nahe zur Gluthstelle führt man ein engeres, schwer schmelzbares Rohr, an dessen verlängertem gebogenen Schenkel ein kugelförmiger Behälter zur Aufnahme von Brom angeblasen ist. Ist mit Hilfe der horizontalen Gebläseflamme die Röhre zur starken Rothgluth erwärmt, so wird das Brom vorsichtig zur Verdampfung gebracht; dann tritt beim Schmelzpunkte des Magnesiums die Wirkung des Broms mit ännserster Heftigkeit ein. Die Temperatur erhöht sich zum Weissglühen, und es geht der Vereinigungsprocess unter prachtvoller Flammenerscheinung vor sich. Nur sehr schwer schmelzbare Glasröhren vertragen den hierdurch erzeugten Hitzegrad, und selbst diese werden hierbei einerseits partiell geschmolzen, andererseits durch das Magnesiummetall zum Theil zersetzt.

Die Reaction hat einen so stürmischen Charakter, verläuft bei Zuführung grösserer Brommengen so überaus heftig, dass leicht ein Herausschleudern von geschmolzenem Metall und Bromid stattfinden kann. Nur bei besonderer Sorgfalt verläuft der Process gefahrlos.

Das erzeugte Brommagnesium ist specifisch schwerer als das Metall, letzteres schwimmt bei dem Bildungsprocesse auf ihm und bietet demzufolge stets die freie Metallfläche dem Bromdampfe dar; nur hierdurch ermöglicht sich die Bildung des Körpers aus den Elementen. So erfüllt denn das dargestellte Brommagnesium den unteren Theil der Röhre, und das unverbrauchte Metall findet sich als Kugel auf der Oberfläche abgeschieden.

Das Bromid stellt eine auf dem Bruche blätterig krystallinische, wachsglänzende Masse von weisser Farbe dar und hat seiner äusseren Erscheinung nach Aehnlichkeit mit dem Chlormagnesium. Das Bromid schmilzt indessen erst bei wesentlich höherer Temperatur als das Chlorid zu einer klaren Flüssigkeit, welche durch den Sauerstoff der Luft leicht eine Zersetzung erfährt, indem dabei Brom unter Bildung von Magnesia ausgeschieden wird und das Bromid gelb färbt. Bei Luftabschluss erhitzt, bildet es eine Flüssigkeit, welche hohe Temperaturen, ohne sich zu verflüchtigen, ver-

trägt. An der Luft zerfliesst das Brommagnesium schneller noch, als das Chlorid, und lässt sich in Folge dessen nur unter Luftabschluss, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren, aufbewahren. In Wasser löst es sich unter Zischen und starkem Erwärmen völlig zu Hydrat auf, welches bei Einwirkung geringerer Mengen von Wasser sich krystallinisch absondert.

Behufs der Analyse dieses Körpers wurden gewogene Mengen mit Wasser zersetzt und aus der Lösung in bekannter Weise der Bromgehalt als Bromsilber, das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Procenten.
1,5225	3,0745	85,92
1,6170	3,3580	85,78
1,5460	3,1345	86,27

Substanz.	Phosphors. Magnesia.	Magnesium in Proc.
1,5225	0,9270	13,23
0,9590	0,5970	13,45
1,0520	0,6450	13,25

Im Mittel:

85,97 % Brom
13,31 „ Magnesium

99,28 %

Diese Zahlen führen zu der Formel $MgBr_2$, welche erfordert:

Br	86,96 %
Mg	13,04 „
	100,00

Die Analysen ergeben im Durchschnitt einen Bromgehalt, welcher hinter der Berechnung ein wenig zurückbleibt. Es erklärt sich dieser Umstand daraus, dass das Magnesiummetall bei der sehr hoch sich steigernden Temperatur auf die Bestandtheile des Glases einwirkt und geringe Mengen derselben (namentlich Silicium) mit sich vereinigt.

Auch die von Liebig vorgeschlagene Methode zur Darstellung des wasserfreien Chlorids wurde vom Verfasser zur Darstellung des Bromids versucht. Um den Körper auf diesem Wege zu erhalten, wird in eine concentrirte Lösung

von Brommagnesiumhydrat so viel Bromammonium eingetragen, dass die verwendete Menge grösser, als zur Bildung eines Doppelsalzes nothwendig ist, welches von dem Verfasser aufgefunden und weiter unten beschrieben wurde. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, und das erhaltene Produkt in eine knieförmig gebogene, schwer schmelzbare Glasröhre eingebracht. Die Glasröhre ist der leichten Zersetzlichkeit wegen, welches das Bromid an der Luft zeigt, durchaus wünschenswerth. Der mit dem Doppelsalz gefüllte Schenkel der Röhre wird anfangs vorsichtig erwärmt, um die letzten Reste des Wassers wegzutreiben, und nachdem dieses geschehen, zur starken Rothgluth erhitzt. Das Bromammonium entweicht, und das zurückbleibende Bromid schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit, welche schon bei hoher Temperatur krystallinisch erstarrt und bei näherer Untersuchung Eigenschaften und Aussehen des auf directem Wege dargestellten Brommagnesiums zeigt.

Endlich sei hier noch bemerkt, dass durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Chlorid mit Bromammonium in einer schwer schmelzbaren Glasröhre durch Wechselzersetzung gleichfalls das wasserfreie Bromid erhalten werden kann.

Jodmagnesium.

Wasserfreies Jodmagnesium ist bisher unbekannt geblieben. Das Verfahren, durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Magnesium dasselbe zu erzielen, führt nach den Beobachtungen von Phipson[1]) zu keinem Resultate; dieser Forscher bemerkt, dass sich Jod von Magnesium abdestilliren lässt. Dem Verfasser ist es gelungen, das Jodid zu gewinnen, und betrat derselbe den Weg der directen Herstellung aus den Elementen. Dabei setzen sich indessen der Bildung desselben noch erheblichere Schwierigkeiten, als bei der Darstellung des wasserfreien Bromids, entgegen. Dieselben beruhen darin, dass das Jodid durch den Sauerstoff der Luft so leicht zersetzt wird, wie dieses bezüglich des

[1]) Gmelin, Handb. d. anorgan. Chem.

Jodaluminiums von R. Weber betont wurde, dessen Dampf an der Luft brennbar ist.

Der Weg zur Herstellung des Jodids besteht wesentlich darin, dass wiederum stückförmiges Magnesium in eine vertical befestigte, sehr schwer schmelzbare Glasröhre stark erhitzt und dann mit kleinen Portionen von Jod nach und nach beworfen wird. Die Reaction erfolgt erst beim Schmelzen des metallischen Magnesiums, vollzieht sich dann aber mit brillanter Feuererscheinung und unter so heftiger Reaction, dass leicht ein Theil der Verbindung aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Sehr leicht erfolgt die Oxydation des gebildeten Jodmagnesiums, und es ist deswegen nothwendig, das Rohr oben mit einem kleinen Glasstöpsel möglichst dicht zu verschliessen.

Das so gebildete Jodmagnesium sinkt zu Boden und trägt das geschmolzene Metall. Die auf diese Weise stets frei gehaltene Metallfläche ermöglicht den Bildungsprocess. Auch hier findet bei der sehr hoch sich steigernden Temperatur eine Einwirkung des Metalles auf das Glas statt, wobei sehr leicht Silicium reducirt und dem Jodid beigemengt wird.

Das Jodmagnesium ist dem Brom- und Chlormagnesium äusserlich ähnlich, bildet nämlich fettglänzende, blätterige Krystalle, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der des Bromids und Chlorids. In reinem Zustande ist es schneeweiss; allein schon bei gewöhnlicher Temperatur, selbst in zugeschmolzenen Röhren wirkt der Sauerstoff zersetzend ein, so dass das Jod ausgeschieden wird. Im Wasser wird es, wie das Chlorid und Bromid, unter Zischen und Erwärmen zu Hydrat gelöst; in Alkohol, Aether und Holzgeist ist es wie diese Salze löslich.

Zur Analyse des Jodids wurde der oben für das Bromid beschriebene Weg eingeschlagen. Es wurden beide Bestandtheile direct ermittelt, und folgende Zahlenwerthe erhalten:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
1,4340	2,4075	0,5590	90,72	8,42
1,1395	1,9065	0,4630	90,41	8,79
1,4210	2,3750	0,6115	90,32	9,30
0,9695	1,6260	0,4140	90,61	9,23

Im Mittel:

90,51 % Jod
8,93 „ Magnesium

99,44 %

Diese Zahlen führen zu der Formel MgJ_2, welcher folgende Procentzahlen entsprechen:

J	91,36
Mg	8,64
	100,00

Auch für das Jodmagnesium wurde, gleichwie es beim Brommagnesium geschehen, versucht, dasselbe nach der für die Darstellung des wasserfreien Chlorids angewendeten Methode zu erhalten. Dieser Versuch gelang. Es wurde nämlich mit überschüssigem Jodammonium vermischtes Ammoniumdoppelsalz erhitzt, welches von dem Verfasser dargestellt und unten näher beschrieben ist. Dasselbe wurde in eine knieförmig gebogene Glasröhre gebracht. Nachdem durch vorsichtiges Erwärmen das gebundene Krystallwasser entfernt war, wurde die Temperatur bis zur Zersetzung des Doppelsalzes gesteigert. Dann entweicht nach und nach das Ammoniaksalz, und es verbleibt schliesslich das Jodid, welches nun zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die zu einem Produkte erstarrt, welches alle Eigenschaften des auf directem Wege dargestellten Jodids besitzt.

Endlich soll auch hier noch ein Weg der Darstellung des Jodmagnesiums erwähnt werden, welcher bereits für die Gewinnung des Bromids beschrieben ist. Durch Zusammenschmelzen des wasserfreien Chlorids mit Jodammonium ist durch Wechselzersetzung das Jodid von dem Verfasser erhalten worden. Dasselbe bleibt als klare, schnell krystallinisch erstarrende Flüssigkeit in dem erwärmten Schenkel des zur Darstellung verwendeten gebogenen Glasrohres zurück, während Salmiak sich verflüchtigt.

Brommagnesiumhydrat.

Das Vorkommen dieses Körpers in der Natur, sein Vorhandensein in Salzsoolen und im Seewasser ist eine längst bekannte Thatsache. Von verschiedenen Forschern ist die Isolirung dieses Salzes angestrebt, und es finden sich verschiedene Angaben über seine Constitution und Eigenschaften.

Löwig bezeichnet ihn als einen in Wasser leicht löslichen Körper.

Serullas fügt hinzu, dass es schnell an der Luft zerfliesst.

F. Klein[1]) erhielt ihn durch Neutralisation der aus 12,5 Thln. Brom und 1 Thl. Phosphor entstandenen sauren Flüssigkeit durch Magnesia alba.

Rammelsberg[2]), welcher den Körper durch Lösen von Magnesia alba in Bromwasserstoffsäure erhalten hat, giebt folgende Zusammensetzung an: $MgBr_2 + 6aq$.

Balard erwähnt Krystalle, welche an der Luft zerfliessen und in Bromwasserstoffsäure und Magnesia zerfallen.

Der Verfasser hat nun, um diesen Körper darzustellen, flüssiges Brom, pulverförmiges Magnesium und Wasser auf einander einwirken lassen. Die Reaction findet unter heftiger Wärmeentwickelung statt; Wasserstoff und Bromdampf werden ausgestossen, es bildet sich Brommagnesiumhydrat, und zu Boden fällt ein basisches Salz, welches unter dem Mikroskop durchweg krystallinisch sich zeigt. Zugleich ist dieses Salz durch einen hierbei entstehenden weiteren Körper grünlich gelb gefärbt (unterbromigsaure Magnesia).

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, dass das basische Salz durch vorsichtiges Digeriren auf dem Wasserbade von schneeweisser Farbe erhalten werden kann.

Wird zu der erhaltenen Lauge Bromwasserstoffsäure gesetzt, so wird Brom in grösseren Mengen frei. Das Auftreten des Broms erklärt sich aus der gleichzeitigen Bildung von unterbromigsaurer Magnesia, welche durch Bromwasserstoffsäure eine Zersetzung nach Analogie des Chlorkalks

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 238.

[2]) Pogg. Ann. 55, 239.

erfährt. Die Lösung wurde über Schwefelsäure eingedampft, bei welchem Process sich die Flüssigkeit durch frei werdendes Brom dunkelbraun färbt.

Das Brommagnesiumhydrat krystallisirt in schönen, farblosen, vollkommen durchsichtigen, grossen, prismatischen Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser, schmilzt in seinem Krystallwasser und zerfliesst sehr schnell an der Luft.

Analysen des Brommagnesiumhydrats:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
1,5345	1,9710	54,65
2,1580	2,7785	54,78

Substanz.	Phosphors. Magnesia.	Magnes. in Proc.
1,515	0,616	8,78
1,209	0,479	7,42
1,763	0,606	8,56
2,016	0,709	7,60

Im Mittel:

54,71 % Brom
8,09 „ Magnesium
37,20 „ Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %

Diese Zahlen entsprechen der Verbindung: $MgBr_2 + 6H_2O$, welche enthält:

Br	54,6 %
Mg	8,1 „
H_2O	37,3 „
	100,0

Jodmagnesiumhydrat.

Ueber dieses Salz findet sich eine Angabe von Wanklyn u. Chapman[1]); dieselben bemerken, dass weingeistiges, sowie ätherisches Jod Magnesium in der Wärme nur sehr langsam angreift.

Das gewässerte Jodmagnesium krystallisirt schwierig, zerfliesst an der Luft und wird beim Erhitzen unter Verlust von Jodwasserstoffsäure zu Magnesia. Ueber die Zusammensetzung des Körpers enthält die Literatur keine Angaben.

Das Jodmagnesiumhydrat wurde in ähnlicher Weise wie

[1]) Journ. chem. soc. [2] 4, 141. — Jahresber. d. Chem. 1866, S. 169.

das Brommagnesiumhydrat dargestellt. Freies Jod wurde zur Einwirkung auf pulverförmiges Magnesium und Wasser gebracht. Bei Gegenwart von wenig Wasser ist die Reaction, gleich wie bei der Darstellung des Brommagnesiumhydrats eine überaus heftige. Die Masse erhitzt sich, Joddampf entweicht, und eine starke Wasserstoffentwickelung findet statt. Durch Hinzufügen von Wasser kann die Heftigkeit der Reaction gemindert werden.

Durch Digeriren auf dem Wasserbade wird dann der Process vollendet. Auch bei dieser Darstellung fällt ein braun gefärbter Körper zu Boden, der wie beim Brommagnesium aus einem Gemische besteht. Das basische Salz ist gefärbt durch den braunen Körper (unterjodigsaure Magnesia).

Die von den am Boden sich absetzenden Salzen filtrirte Lösung zeigt analoge Eigenschaften mit der Lösung des Brommagnesiumhydrats. Durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure wird Jod frei gemacht.

Die Lauge wurde über Schwefelsäure eingedampft. Dieselbe färbt sich dunkelbraun und überzieht sich, sobald sie die erforderte Consistenz erlangt hat, mit einer Krystallhaut. Die Krystallisation schreitet nun sehr schnell fort. Das Salz krystallisirt in breiten, prismatischen, farblosen Nadeln, verwittert über Schwefelsäure wie Brommagnesiumhydrat und zerfliesst an der Luft.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass aus der Lösung einer gewogenen Quantität das Jod als Jodsilber, das Magnesium als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt wurde.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
2,352	2,580	0,621	59,27	5,70
1,439	1,574	0,389	59,11	5,80
1,956	2,130	0,515	58,84	5,13

Im Mittel:

59,07 % Jod
5,54 „ Magnesium
35,39 „ Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %

Diese Zahlen führen zu der Formel: $MgJ_2 + 8H_2O$, welcher folgende Procente entsprechen:

J	59,77 %
Mg	5,58 „
H_2O	34,65 „
	100,00

Brommagnesium-Bromkalium.

Dieses Salz beschreibt Löwig[1]) als in geraden rhombischen Säulen krystallisirend, von bitterem Geschmack, dem Borax ähnlich, und als leicht löslich im Wasser. Er giebt die Zusammensetzung wie folgt an:

$$2(KBr)\,MgBr_2\,6aq.$$

Dieser Körper, dessen einzelne Bestandtheile denen des Karnallit analog sind, in welchem das Brom die Stelle des Chlors vertritt, liess die Vermuthung aufkommen, dass eine zweite Reihe von Salzen existire, welche eine dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung zeigt. Die Versuche wurden nach dieser Richtung hin auf das Sorgfältigste ausgeführt.

Eine Lösung wurde von Brommagnesiumhydrat hergestellt, deren Gehalt an Brommagnesium bekannt war. In diese concentrirte Lösung wurde eine bestimmte Quantität Bromkalium eingebracht, welche dem Bromkaliumgehalt in dem von Löwig hergestellten Salze entsprach. Das Bromkalium löste sich in der Lauge langsam auf. Die Lösung wurde hierauf über Schwefelsäure eingedunstet, und es krystallisirte nach einiger Zeit Bromkalium heraus, in welchem nur ein Gehalt von 2 % Brommagnesium nachgewiesen werden konnte. Der Krystallisationsprocess wurde langsam fortgesetzt, und nach kurzer Zeit wurde ein weiteres Salz erhalten, welches Brommagnesium in grösserer Menge enthielt, jedoch einer einfachen atomistischen Zusammensetzung nicht entsprach. Erst nachdem auch dieses entfernt war, krystallisirte ein Körper aus dem Gemische der beiden Salze, welcher die dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung zeigte.

---

[1]) Repert. 29, 261.

Diese Versuche wurden unter verschiedenen Modalitäten wiederholt, und zeigte es sich hierbei, dass nur bei langsamer Leitung des Processes eine grössere Menge des Körpers erhalten werden konnte. Sobald bei höherer Temperatur krystallisirt wurde, bestand stets der grösste Theil des erhaltenen Produktes aus einem Gemenge von Bromkalium und Brommagnesium, welches stets Bromkalium im Ueberschusse enthielt.

Das Salz krystallisirt in rhombischen Säulen, zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser und zeigt den, den Magnesiasalzen eigenthümlichen bitteren Geschmack.

Analysen:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
2,1265	2,7915	55,85
1,9050	2,4990	55,81
2,0160	2,6175	55,24

Substanz.	Magnesium.	Magnesium in Proc.
1,905	0,495	5,62
2,016	0,525	5,63
1,746	0,165	5,67

Substanz.	Schwefels. Kalium.	Kalium in Proc.
1,746	0,87	9,51
1,920	0,411	9,59
1,891	0,400	9,48

Im Mittel:

55,63 % Brom
5,64 „ Magnesium
9,52 „ Kalium
29,21 „ Wasser aus dem Rest berechnet.

100,00 %

Diese Zahlen entsprechen der Verbindung: $KBr + MgBr_2 + 6H_2O$, welche enthält:

Br	58,44 %
Mg	5,83 „
K	9,53 „
H_2O	26,20 „
	100,00 %

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass, obgleich das Kalium und das Magnesium mit der berechneten Zu-

sammensetzung des Salzes übereinstimmen, der ermittelte Bromgehalt doch um ca. 2% hinter der berechneten Brommenge zurückbleibt. Der Verfasser glaubte es hier mit einem nicht chlorfreien Brom zu thun zu haben und destillirte deshalb, um diesen Uebelstand zu beseitigen, das für die weitere Darstellung verwendete Brom vorher über Bromkalium. Dieses auf dem angegebenen Wege dargestellte Brom ergab indessen keine günstigen Resultate; vielmehr blieb der fehlende Bromgehalt constant. Um diese eigenartige Erscheinung, welche sich bei den weiter unten beschriebenen Doppelsalzen wiederholte, aufzuklären, wurde Karnallit aus seiner Mutterlauge genommen, vorsichtig abgetrocknet und die Anayse nach der für das Bromsalz verwendeten Methode ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Substanz.	Chlorsilber.	Chlor in Proc.
1,155	1,6955	36,31

Also auch hier zeigte sich ein Verlust von circa 2% Chlor.

Es ist hiernach zweifellos wohl der fehlende Bromgehalt nur auf anhaftende, von den leicht zersetzlichen Salzen schwer zu trennende Mutterlauge zurückzuführen.

Nach einer solchen Correction entsprechen also die gefundenen Zahlen auf das genaueste einem Salz, welches analog dem Karnallit zusammengesetzt ist.

Die oben angeführten Schwierigkeiten der Erzielung von Krystallen, die aus jenem unvermischten Doppelsalze bestehen, die Nothwendigkeit eines Ueberschusses von Brommagnesium in der Lauge, aus der sie sich bilden, sind, wie schon geschildert, für das Bromdoppelsalz vorhanden. Für das Chlordoppelsalz (Karnallit) sind sie durch die Erfahrungen der Grossindustrie (Stassfurt) bestätigt worden. Bei Berücksichtigung dieser Umstände gelang es dem Verfasser, zu jenem, dem Karnallit analogen Doppelsalz zu gelangen, dessen Zusammensetzung von dem von Löwig bereiteten verschieden ist.

Es dürfte sich diese Abweichung dadurch erklären, dass dem Löwig'schen Salze freies Bromkalium beigemischt war,

welches so leicht bei einem Mangel an Brommagnesium in der Lauge jenem Doppelsalze sich beigesellt.

Bromammonium-Brommagnesium.

Das Salz wurde aus dem Gemisch beider Körper in ähnlicher Weise, wie das soeben beschriebene Bromkalium-Brommagnesium erhalten. In eine concentrirte Lösung von Brommagnesium wurde Bromammonium gebracht, und zwar so, dass wiederum Brommagnesium im Ueberschusse blieb. Das Bromammonium löste sich leicht auf, und wurde nun das Gemisch der Salze über Schwefelsäure zum langsamen Verdunsten gebracht. Trotzdem ein bedeutender Ueberschuss von Brommagnesium vorgesehen war, konnte doch anfangs keine homogene Verbindung, sondern nur ein krystallisirter Körper erhalten werden, welcher zwar Bromammonium in grossen Mengen enthielt, sich jedoch als Gemenge erwies. Erst nach wiederholter Entfernung dieses Produktes wurde ein Salz erhalten, welches der chemischen Zusammensetzung des Karnallits entsprach. Nach verschiedenen sorgfältigen Wiederholungen dieser Versuche wurden stets die gleichen Resultate erzielt.

An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass das Kaliumdoppelsalz, um krystallisiren zu können, noch einen weit grösseren Ueberschuss an Brommagnesium erfordert, wie das Ammoniumdoppelsalz. Also auch hier konnte kein Körper erhalten werden, welcher dem von Löwig dargestellten Doppelsalz entspricht.

Das Salz krystallisirt in Säulen, ist von kühlend bitterem Geschmack und zeigt durchaus dem Kalidoppelsalz verwandte Eigenschaften.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz.	Bromsilber.	Brom in Proc.
2,318	3,1850	58,46
2,063	2,8485	58,75
2,694	3,7160	58,69

Substanz.	Phosphors. Magnes.	Magnes. in Proc.
2,0630	0,5720	5,99
2,1515	0,5910	5,93
1,1955	0,3295	5,95

Substanz.	Platin.	Ammonium in Proc.
1,8210	0,4840	4,83
2,7870	0,7585	4,94
1,9905	0,5120	4,67

Im Mittel:

58,63 %	Brom
5,95 „	Magnesium
4,81 „	Ammonium
30,61 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen führen zu der Verbindung: $MgBr_2 + NH_4Br + 6H_2O$, welche enthält:

Br	61,53 %
Mg	6,15 „
NH_4	4,61 „
H_2O	27,69 „
	99,98 %

Auch hier ist der Verlust an Brom wohl ohne Zweifel in dem Gehalt der schwer von dem Salz zu trennenden Mutterlauge zu suchen.

Jodmagnesium-Jodkalium.

Von dem Verfasser wurde versucht, Verbindungen darzustellen, in denen das Chlor resp. Brom durch Jod ersetzt ist, und auch dieses ist ermöglicht. Die Reihe dieser Körper ist aber schwieriger zu erhalten, sie krystallisiren schwer. Es lassen jedoch die gefundenen Zahlenwerthe keinen Zweifel über die dem Karnallit entsprechende Zusammensetzung aufkommen.

Um das Kaliumdoppelsalz zu erhalten, wurde in der bei Gelegenheit der Darstellung des Bromdoppelsalzes beschriebenen Weise Jodmagnesiumhydrat hergestellt, und ein Gemisch dieses Salzes mit Jodkalium, Jodmagnesium im Ueberschuss, dem Krystallisationsprocess über Schwefelsäure ausgesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen krystallinischen Produkte zeigten sich anfangs als Gemenge; nach deren Entfernung krystallisirte das Doppelsalz, und es blieb endlich reines Jodmagnesium zurück, welches sich scharf, schon durch seine Krystallform, von dem Doppelsalz unterscheidet.

Das Jodmagnesium-Jodkalium krystallisirt in Säulen, besitzt einen kühlend bitteren Geschmack, schmilzt in seinem Krystallwasser, löst sich leicht in Wasser und zerfliesst an der Luft.

Die Analyse, welche nach der bekannten Methode ausgeführt wurde (das Kalium wurde als schwefelsaures Kalium bestimmt) ergab folgende Zahlenwerthe:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
1,3755	1,7330	0,2590	68,04	4,07
1,6565	2,082	0,320	67,92	4,17
2,2920	2,877	0,444	67,83	4,18

Substanz.	Schwefels. Kalium.	Kalium in Proc.
1,5445	0,2550	7,40
1,3255	0,2165	7,3

Im Mittel:

67,93 %	Jod
4,14 „	Magnesium
7,35 „	Kalium
20,58 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel: $KJ + MgJ_2 + 6H_2O$, welcher folgende Procente entsprechen:

J	69,02 %
Mg	4,52 „
K	7,06 „
H_2O	19,56 „
	100,16 %

Jodammonium-Jodmagnesium.

Dieses Salz beschliesst die Reihe der von dem Verfasser dargestellten Doppelsalze. Es zeigt die vorausgesetzte Zusammensetzung und lässt sich auch nach der bereits mehrfach erwähnten Methode darstellen.

Ein Gemisch von Jodmagnesiumhydrat und Jodammonium wurde über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die erhaltenen Resultate entsprachen den Voraussetzungen.

Als Anfangsprodukt krystallisirte ein Gemenge von Jodammonium und Jodmagnesium mit überschüssigem Jod-

ammonium, nach dessen Entfernung das Doppelsalz in gut ausgebildeten Krystallen und endlich das freie Jodmagnesiumhydrat. Leicht lässt sich beobachten, wann die letzten Reste des Jodammoniums sich mit Jodmagnesium zum Doppelsalz vereinigt haben. Das in der Lauge vorhandene Doppelsalz lässt das Jodmagnesium nur sehr langsam zur Krystallisation gelangen. Erst nach Entfernung des Doppelsalzes überzieht sich die Mutterlauge sehr schnell mit einer Krystallhaut, unter welcher die Krystallisation des Jodmagnesiumhydrats dann mit grosser Schnelligkeit vor sich geht. Das erhaltene Doppelsalz krystallisirt in Prismen, ist von bitterem Geschmack, zerfliesst an der Luft, schmilzt in Krystallwasser.

Analyse:

Substanz.	Jodsilber.	Phosphors. Magnesia.	Jod in Proc.	Magnesium in Proc.
0,8695	1,1285	0,1775	70,18	4,41
1,3180	1,7030	0,2800	69,82	4,59
1,8245	2,3590	0,3890	69,87	4,06

Im Mittel:

69,95 %	Jod
4,35 „	Magnesium
3,39 „	Ammonium (berechnet)
22,31 „	Wasser aus dem Rest berechnet.
100,00 %	

Diese Zahlen führen zu der Verbindung: $NH_4J + MgJ_2 + 6H_2O$, welche enthält:

J	71,75 %
Mg	4,52 „
NH_4	3,39 „
H_2O	20,33 „
	99,99 %

Durch die Analyse konnte das Ammonium nicht direct bestimmt werden, weil bei einer Fällung mit Platin sich Jodplatin ausscheidet.

Der Verfasser glaubte um so mehr von einer directen Bestimmung absehen zu können, als die gefundenen Zahlenwerthe auf das Bestimmteste eine Zusammensetzung erkennen lassen, welche sich so oft wiederholt hat und der atomisti-

schen Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Karnallits entspricht.

Die drei Halogensalze des Magnesiums, welche in ihrem Grundcharakter so hervorstechende Analogien zeigen, geben zugleich ein recht anschauliches Bild des verschiedenen Verhaltens der Halogene in ihren Verbindungen, zeigen die Abweichungen, welche durch die verschieden grosse Affinität der Halogene zu metallischen Radicalen bedingt sind. Es zeigt sich diese Gesetzmässigkeit nicht allein bei den einfachen Verbindungen, sondern auch bei den Hydraten und Doppelsalzen.

Was zunächst die einfachen Körper betrifft, so sind alle drei ziemlich schwer schmelzbar, und bilden nach dem Erstarren blättrige Krystallaggregate, welche in frischem Zustande täuschend ähnlich unter einander sind. Auch ihr Verhalten zu Wasser ist das gleiche; aber verschieden ihr Verhalten an der Luft und bei erhöhter Temperatur. Das Chlorid zersetzt sich nur langsam selbst in der Schmelzhitze, wogegen das Bromid schon bei seinem Schmelzpunkt Brom gegen Sauerstoff austauscht, und das Jodid äusserst leicht eine Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erfährt. Die geringen Mengen Sauerstoff, welche letzteres Präparat in zugeschmolzenen Röhren umgeben, färben dasselbe oberflächlich braun. Die Hydrate haben denselben Grundcharakter.

Alle die Doppelsalze entstehen in der gleichen Weise, scheiden rein sich in gleicher Art nur dann ab, wenn das Magnesiumsalz namhaft vorwaltet.

Auch hier tritt die Zersetzlichkeit durch den Sauerstoff der Luft, der sich bei fabrikmässiger Verarbeitung der Stassfurter Salze durch Bräunung der Bromsalzlaugen ankündigt, ganz entschieden hervor.

Der Nachweis der Existenz des beschriebenen Bromdoppelsalzes dürfte es wahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieses dem Karnallit analog zusammengesetzte Salz, der Träger des Broms in dem mächtigen Stassfurter Abraumsalzlager ist, welches ja das Material für die zur Grossindustrie ausgebildete Bromgewinnung jenes Fabrikdistrictes abgiebt.

Ueber die Constitution der basischen Salze, des Brom- und Jodmagnesiums, sowie über die bei dieser Gelegenheit erhaltenen gelbgrün und braun gefärbten Körper (unterbromigsaure resp. unterjodigsaure Magnesia) behält sich der Verfasser weitere Mittheilungen vor.

Die Gelegenheit zur Ausführung dieser Untersuchung gewährte mir Herr Professor Dr. R. Weber, wofür ich mich zu besonderem Dank verpflichtet fühle.

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

IV.

Wislicenus' kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

Wislicenus hat vor zwei Jahren in einer Rectoratsrede öffentlich zu Gunsten der Realschulen, resp. Realgymnasien das Wort genommen, und gegenüber den Erfahrungen von A. W. Hofmann und anderen Gelehrten behauptet, dass die von jenen Anstalten gegebene Ausrüstung für die Universität „nicht schlechter" sei, als die vorwiegend durch die humanistischen Schulen gewährte Geistesentwickelung, dass nach seinen Erfahrungen die Schüler der humanistischen Gymnasien im Gebrauch der deutschen Sprache denen der Realschulen nachstehen, und dass die gewesenen Gymnasiasten, wie er aus den Ergebnissen der Promotionen in Würzburg schliesst, hinsichtlich ihrer Leistungen und Leistungsfähigkeit hinter den aus den Realschulen Hervorgegangenen zurückstehen.

Ich will hier nicht auf diese paradoxen Behauptungen, auch nicht auf die Frage eingehen, ob die Gründe, welche Wislicenus für seine Meinungen und angeblichen Erfahrungen anführt, stichhaltig, ob sie nicht vielleicht auch durch den Umstand ein wenig beeinflusst sind, dass ihm selbst die

allgemeine Gymnasialbildung abgeht, ich will nur untersuchen, ob Wislicenus in dieser Sache ein competentes Urtheil hat, ob er selbst den Grad der allgemeinen Bildung besitzt, um über die Güte deutscher Aufsätze und Abhandlungen in sprachlicher Hinsicht zu urtheilen, und ob er auf der Höhe der wissenschaftlichen, speciell der chemischen Bildung steht, welche durchaus nöthig ist, um die Befähigung und Leistungen angehender Chemiker, wie der Chemiker überhaupt richtig zu beurtheilen.

Wislicenus selbst scheint der Meinung zu sein, dass diese Frage über allem Zweifel stehe. Sehen wir, ob diese von Selbstgefühl zeugende Selbsteinschätzung seines wissenschaftlichen Vermögens unanfechtbar ist.

Da bisher Niemand gegen Wislicenus' Behauptungen über die Leistungen der Realschulen das Wort ergriffen hat, so will ich mich der unerquicklichen Aufgabe unterziehen, jene Frage in Untersuchung zu nehmen.

Die Schriften des Chemikers sind ein vortrefflicher Maassstab, seine wissenschaftliche Befähigung zu beurtheilen und die Höhe zu taxiren, welche er als Mann von allgemeiner Bildung und als Gelehrter in der chemischen Welt einzunehmen beanspruchen darf; am besten aber kann derselbe durch Abfassung eines den Vorlesungen zu Grunde zu legenden, kurzen Lehrbuchs zeigen, wess Geistes Kind er ist, ob er versteht, klar und verständlich vorzutragen, das Wichtige von dem Unwichtigen, Nebensächlichen, zu trennen, ersteres zu sichten, ob er logisch denkt, und das Gedachte deutlich auszusprechen, mit Vermeidung überflüssiger Worte logisch zu entwickeln vermag, ob er in der Art der Darstellung Takt und Geschmack besitzt, und ob er eigene Gedanken, selbständiges Urtheil hat.

Es wird mir schwer, hier auszusprechen, dass es dem Lehrbuche von Wislicenus an dem Allen vollständig gebricht, dass es den billigsten Anforderungen nicht entspricht. — Dieser Vorwurf wiegt um so schwerer, als Wislicenus in dem Lehrbuche von Strecker, dessen Neubearbeitung seine Aufgabe sein sollte, ein vortreffliches Vorbild hatte.

Unleugbar steht die letzte Auflage des Strecker'schen Lehrbuchs der organischen Chemie an Gehalt hinter den früheren Auflagen zurück, weil er, der sonst klare, selbstständig denkende Forscher, wohl in Folge körperlichen Leidens, den aufdringlichen Lehren der sogen. Strukturchemie nicht genug Widerstand zu leisten vermochte; aber immerhin behielt das Werk von seinem Werthe genug, um mit Beiseitelassung der Verirrungen nachgeahmt zu werden.

Wislicenus hat die Aufgabe, Strecker's Lehrbuch neu zu bearbeiten, im entgegengesetzten Sinne gelöst. Er hat die Mängel beibehalten, sogar in ungebührlicher Weise vermehrt, und das Gute ausgemerzt, weshalb sein Lehrbuch eine Carricatur der Strecker'schen Arbeit genannt worden ist.

Gleich die Vorrede bereitet den Leser auf das vor, was er von dem Werke zu erwarten hat. Das Ganze strotzt von Unklarheit und Verworrenheit der Begriffe, von Geschmacklosigkeit der Darstellung, von Mangel an Logik und stilistischer Bildung des Autors und beweist gänzliches Verkennen der Aufgaben, welche der Verfasser eines solchen Lehrbuchs zu erfüllen hat.

Ein kurzes chemisches Lehrbuch ist für den Lernenden, und zwar für den Anfänger in der Chemie bestimmt, seine Bestimmung ist die, den Anfänger zunächst mit dem thatsächlichen Material bekannt zu machen, dasselbe in leicht fasslicher Form — nicht nach Classificationsschemen, eingezwängt in die Fesseln trockner Systematik — darzustellen, und dann den natürlichen Zusammenhang zu entwickeln, in welchem die organischen Verbindungen unter sich und besonders zu den, meist einfacher zusammengesetzten, anorganischen Verbindungen stehen, wovon sie selbst mehr oder weniger einfache Abkömmlinge sind.

Ein solches kurzes Lehrbuch soll, es muss, wenn es seinen Zweck nicht verfehlt, — entgegen der Vorstellung von Wislicenus — ein elementarer Leitfaden sein; aber der leitende Faden muss mit wissenschaftlichem Geiste, nicht blos mechanisch eingewebt sein.

Hören wir, wie Wislicenus in seiner Vorrede sich darüber ausspricht:

„Ein wissenschaftliches Lehrbuch, welches weder elementarer Leitfaden noch auch gelehrtes Handbuch sein soll, wird in der Art seiner Anlage und Ausführung von zwei leitenden Gesichtspunkten bestimmt; nämlich einmal von dem inneren Wesen des Gegenstandes auf der grade erreichten Höhe seiner wissenschaftlichen Entwickelung, anderseits aber auch von den Interessen und Bedürfnissen derjenigen, für welche es zunächst bestimmt ist.“

Vorstehender Passus fordert zu mancherlei Bemerkungen und Einwänden heraus. Da steht zunächst: „Ein wissenschaftliches Lehrbuch wird in der Art seiner Anlage und Ausführung von zwei leitenden Gesichtspunkten bestimmt.“

Der Schreiber jener Worte, in Handhabung der Sprache zum correcten und präcisen Gedanken-Ausdruck ungeübt, ist sichtlich in Verlegenheit gewesen, wie er das Gedachte in die richtigen Worte kleiden sollte. Er hat offenbar sagen wollen: der Autor eines wissenschaftlichen Lehrbuchs hat bezüglich der Anlage und Ausführung desselben zweierlei zu berücksichtigen. — Das ist wenigstens deutlich und leicht verständlich.

Ein Lehrbuch etc. hat bezüglich der Art (was heisst hier Art?) seiner Anlage ... zwei Gesichtspunkte in's Auge zu fassen, hat keinen Sinn.

Jene zwei Gesichtspunkte sind nach Wislicenus: „das innere Wesen des Gegenstandes auf der gerade erreichten Höhe seiner wissenschaftlichen Entwickelung etc.“

Das ist noch mehr als unverständlich. Wer darf dem Gebildeten zumuthen, einen Sinn aus den Worten herauszulesen:

Ein wissenschaftliches Lehrbuch wird (in der Art seiner Anlage) von dem inneren Wesen des Gegenstandes ... als leitendem Gesichtspunkt bestimmt!!

Dass Wislicenus' zwei leitende Gesichtspunkte, von denen er redet, nichts taugen, räumt er selbst ein mit den unmittelbar folgenden Worten: „Daraus aber ergeben

sich naturgemäss gewisse Inconsequenzen und Ungleichartigkeiten in der Behandlung des Stoffes."

Ebenso nichtssagend und unverständlich sind folgende andere Sätze der Vorrede:

„In der Schreibweise der aufgelösten Constitutionsformeln wurde mit vollem Bewusstsein (! H. K.) *das Haften an einem gewählten Schema möglichst vermieden, so dass die Anordnung dieser Formeln oft in verschiedener Weise — selbst bei einer und derselben Verbindung — vorgenommen wurde."* [1]) — Ferner:

„Jede Schematisirung bringt die Gefahr mit sich, an die Stelle einer Idee ein bald erstarrendes sinnliches Bild zu setzen." — Ein bald erstarrendes sinnliches Bild! (Was heisst das? H. K.) — Ferner:

„Dieser Bilder können wir zwar nicht entbehren, müssen uns aber in ihrer wechselnden Gestaltung den hinter ihnen liegenden Begriff möglichst rein, und da wir in ihm nur im Vergleiche zu älteren Anschauungen relative — nicht absolute — Wahrheit haben, möglichst beweglich erhalten."

Um Himmels willen hören Sie auf, mir wird übel! rief mir mein Freund zu, als ich ihm das vorlas. — Ein Anderer, mit gestählteren Nerven, äusserte:

„Das klinget ganz schön,
„Ist aber nicht zu verstehn."

Diese Vorrede giebt dem Leser einen Vorgeschmack von dem, was das Buch selbst bringt. Die Befürchtung, darin recht Schlimmes zu finden, wird durch den Thatbestand weit übertroffen.

Wislicenus scheint sich berufen zu fühlen, Reformator der chemischen Nomenclatur zu werden resp. zu sein. Er ist in dieser Beziehung mit grosser Willkür verfahren, nicht nur dadurch, dass er gute, längst eingebürgerte Namen corrumpirt und andere an deren Stelle gesetzt hat, er hat sie auch falsch gebraucht, und Dingen beigelegt, für welche wir längst andere gute Bezeichnungen besitzen. So nennt er das

---

[1]) Welches Deutsch! — Der Autor hat augenscheinlich für das, was er sagen wollte, wieder die rechten Worte nicht finden können. — Dasselbe gilt von dem gleich darauf folgenden Satze.

Kohlenoxyd (Carbonyl) durchweg „Carboxyl“, ohne diese Abweichung vom Gebräuchlichen zu motiviren, und was wir gewohnt sind, „Carboxyl“ zu nennen: COOH, heisst Wislicenus (S. 522): „**Carboxylhydratgruppe.**“

Daneben hat er eine grosse Zahl von Namen neu erfunden, welche selbst dem Chemiker von Fach unverständlich, ohne besonderes Lexikon überhaupt nicht zu verstehen sind[1]); viele derselben, wie Dicarbonidkern, tricarbonidische Radicale, Doppelalkoholsäure, Phenolsäuren, Phosphorpentachlorür, hexacarbonidische Ketone, Selbstverseifung u. a. m. sind so barok, dass sie selbst bei den modernen Chemikern, welche sonst so gern Alles, was aus jenem Lager kommt, nachäffen[2]), keine Nachahmung gefunden haben, die schlimmste Verurtheilung, welche Wislicenus' Bestrebungen, unsere chemische Nomenclatur zu reformiren, erhalten konnte.

Eins der lehrreichsten Capitel des Buches, „rationelle Formeln und organische Radikale“ überschrieben, steht S. 39—43, lehrreich für den Historiker, welcher den Niedergang der Strukturchemie verfolgt, zugleich tief beschämend für Wislicenus und für die den chemischen Boden auf gleiche Weise, wie er, verackernden Strukturchemiker. Welche Früchte lassen sich auch von einem Acker

---

[1]) Ich habe deshalb unlängst (Seite 76) den Herren Wislicenus und Baeyer, welcher in dieser Hinsicht mit ersterem concurrirt, gerathen, sie möchten sich zur Herausgabe eines Wörterbuchs für moderne Chemie zusammenthun, um den anderen Chemikern das Verständniss ihrer Schriften zu ermöglichen.

[2]) Wie gern, wie begierig selbst das Absurde, was von einem modernen Chemiker in die Welt geschickt ist, ohne eigenes Urtheil aufgenommen und nachgesprochen wird, dafür liefert die Abhandlung von Friedländer und Weinberg, welche in den Berliner Berichten 1882, S. 2103 der von A. Baeyer und Oeconomides unmittelbar folgt, Beweis.

Baeyer hat daselbst den Mangel an klaren, chemischen Begriffen durch Gebrauch zweier nichtssagender Worte: „Lactam, Lactim“ zu verdecken versucht, was von dem verständig denkenden Chemiker belacht wird. — Das hat aber zwei Schüler von Baeyer, jene Herren Friedländer und Weinberg, nicht abgehalten, diese ganz unverständlichen Worte ohne Ueberlegung gleich auch zu gebrauchen.

ernten, welcher mit Unverstand gepflügt, ungedüngt mit Disteln statt mit Weizen besäet ist.

Auf der citirten Seite 39 ist zunächst zu lesen: „*die atomistische Molecularformel*[1]) *einer organischen Verbindung giebt lediglich an, welche Elemente, und in welcher Atomzahl ein jedes in dem Moleküle enthalten sind, ohne über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome irgend etwas auszusagen.*“

Diese letzten Worte: „ohne über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome irgend etwas auszusagen“, sind dazu angethan, den Leser, hier den noch unerfahrenen jungen Chemiker, welcher lernen will, glauben zu machen, man sei im Stande, über die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome etwas zu wissen.

Ich gehöre auch zu den Lehrern der chemischen Jugend, und wende mich, von dem Drange erfüllt, eben so viel zu wissen wie Sie, Herr Wislicenus, um solches auch mit gutem Gewissen lehren zu können, an Sie mit der Bitte, mir zu sagen, ob Sie die Reihenfolge der Atome in einer chemischen Verbindung, das heisst doch wohl nichts Anderes als die Reihe, in welcher sie im Molekül aufeinander folgen, mit leiblichem Auge, bewaffnet oder unbewaffnet, wahrzunehmen wirklich befähigt sind?

Sie werden mir antworten: die Atome lassen sich mit

---

[1]) Dieses eine Wort genügt, um zu lernen, mit welchem Materiale Wislicenus ackert. Ihm ist, wie Kekulé und Baeyer, das Nebensächliche, nöthigenfalls Entbehrliche in der Chemie, die Formel, das Wichtigste. Formeln suchen, Formeln auswählen, Formeln à la Regenschirm symmetrisch malen, ist jenen Herren Hauptaufgabe der Chemie; und was bedeuten die Formeln, was sollen sie leisten? Das wird nicht laut gesagt, aber alle Welt weiss es; sie sollen den Mangel an chemischen Gedanken, die mangelnde Fähigkeit, solche klar und logisch zu entwickeln, verdecken. Eben weil den Structurchemikern die Gedanken fehlen, vermögen sie das, was ihnen dunkel vorschwebt, nicht in verständliche Worte zu kleiden. Sie möchten gern Waizen säen, aber es fehlt ihnen dazu der Samen. Um aber doch etwas auf ihren Acker zu bringen, nehmen sie das erste Beste, was ihnen in die Hand kommt (Formeln). Wenn dann Disteln oder anderes Unkraut aufgeht, so sind sie auch mit diesem Erträgniss ihres Ackers zufrieden.

Augen nicht sehen. — Ich acceptire das als etwas Selbstverständliches.

Da nun das leibliche Auge die Reihenfolge der mit einander verbundenen Atome nicht zu erkennen vermag, so bleibt nichts übrig, als die Annahme, Sie fühlten sich befähigt, mit dem geistigen Auge, mit Ihrer Phantasie jene Reihenfolge wahrzunehmen. — Mir ist diese Sehergabe nicht verliehen, und so werden Sie es meinem Wissensdrange zu Gute halten, wenn ich Sie und Ihre, wie es scheint, mit gleichen Gaben ausgestatteten Vorbilder, Kekulé, Baeyer etc., bitte, mich zu lehren, wie man es anfängt, in die Reihenfolge der Atome der chemischen Verbindungen Einsicht zu gewinnen.

Ich knüpfe meine Bitte um Aufklärung an zwei concrete Fälle, zunächst an das Formelbild, durch welches Sie auf S. 190 Ihres Lehrbuchs die Reihenfolge der den Aethylalkohol constituirenden Elementaratome, so wie Sie dieselben mit geistigem Auge wahrnehmen, dem leiblichen Auge veranschaulichen. Dieses Formelbild hat folgendes Aussehen:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{array}$$

Man sieht da in der Ebene liegend und zwar in vertikaler Richtung (gerader Linie) obenan das Symbol von ein Atom Kohlenstoff, darunter durch einen Strich damit verbunden, noch ein solches Kohlenstoffatom, und dann ein Sauerstoffatom, mit dem „mittelständigen“ (um mich Wislicenus' Ausdrucksweise zu bedienen) Atom Kohlenstoff gleichfalls durch einen vertikalen Strich verbunden.

Man sieht weiter mit dem „oberständigen“ Kohlenstoffatom, gleichfalls in der Ebene, aber in horizontaler Richtung drei Atome Wasserstoff, mit dem „mittelständigen“ Kohlenstoff nur zwei Atome Wasserstoff, und endlich mit dem endständigen einem Sauerstoffatom ein Atom Wasserstoff vereinigt.

Das nennt Wislicenus die Reihenfolge der Atome

im Aethylalkohol. Er spricht denn auch noch von der Art der gegenseitigen Bindung der Atome. Sollte das wirklich mehr als Phrase sein, dazu bestimmt, den Satz abzurunden? Art der gegenseitigen Bindung ist mir ein vollkommen unverständliches Wort. Dasselbe involvirt die Meinung, es könne verschiedene Arten der gegenseitigen Bindung geben; ist da etwa eine vertikale und horizontale gemeint? Das hat für die, welche die räumliche Lagerung der Atome im Molekül zu sehen vorgeben, nichts Auffallendes, nichts Absonderliches; aber für Solche, denen der sechste, der spiritistische (so will ich ihn heissen) Sinn abgeht, zu denen auch ich gehöre, ist das ganz unfassbar.

Und jetzt wird mir auf einmal klar, weshalb ich von den modernen Strukturchemikern auf meine wiederholten Bitten, mir mitzutheilen, wie sie zur Erkennung der räumlichen Lagerung und der Reihenfolge der Atome im Molekül kommen, keine Antwort erhalte. Es dünkt mich, sie raunen unter mitleidigem Achselzucken über mich einander zu: dem Manne ist nicht zu helfen, er ist kein Spiritist wie wir. — Da freilich hört, wie man zu sagen pflegt, die Geschichte auf; und doch will mich bedünken, dass den Strukturchemikern das, was sie in ihrer strukturchemischen Bildersprache ausdrücken, nicht eigentlich vom eignen Spiritus (auf deutsch: Geist) eingeflösst ist.

Ich glaube mich zu erinnern, dass vor der Zeit schon, ehe diese spiritistischen Chemiker überhaupt Strukturformeln malten, ein anderer Chemiker ausgesprochen hat: der Aethylalkohol ist das Derivat der bekannten Verbindung von ein Atom Kohlenstoff, drei Atomen Wasserstoff und ein Atom Hydroxyl (Methylalkohol), welche eins der drei Wasserstoffatome durch Methyl substituirt enthält. Eben dieser Chemiker drückte seine Vorstellung von der Constitution des Aethylalkohols durch die Formel: $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}COH$ aus, ihm lag indess beim Niederschreiben derselben jeder Gedanke an räumliche Lagerung der neun Elementar-Atome des Aethylalkohols, sowie an die Reihenfolge derselben in der Verbindung absolut fern. Diese Hirngespinste thaten dann die Strukturchemiker hinzu, welche,

selbst unvermögend, eigene Ideen über die chemische Constitution organischer Verbindungen aus ihren oder Anderer Versuchen abzuleiten, die Ideen, die theoretischen Entdeckungen Anderer in die bunten Lappen der Strukturchemie einhüllten, und so dem Ganzen nicht blos ein neues Ansehen gaben, sondern es auch als eigene neue Production hinstellten.

Als der nämliche Chemiker die Existenz der sekundären Alkohole voraussagte, und die Zusammensetzung des Dimethylcarbinols (Isopropylalkohols) durch die rationelle, nichts von Reihenfolge und Lagerung der Atome besagende Formel: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}COH$ ausdrückte, wurde dieses neue chemische Kind von den Strukturchemikern gleichfalls adoptirt, und in ein so seltsames strukturchemisches Kleid gesteckt, dass es der eigene Vater darin kaum wieder erkannte. In diesem Strukturkleide nimmt sich der Isopropylalkohol so aus:

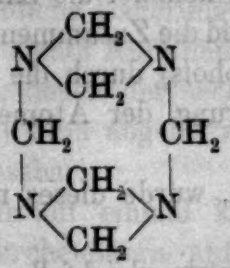
$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH.OH\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Was lag daran, dass dieses Kleid die der Vorstellung von der chemischen Constitution des Alkohols zu Grunde liegende Idee ganz und gar verdeckt, die Idee nämlich, dass allen Alkoholen ein Kohlenstoffatom gemeinsam ist, dasjenige des Methylalkohols, des Carbinols, von welchem Carbinol alle anderen Alkohole Substitutionsprodukte sind. Schien doch dieses Kleid geeignet, dem leiblichen Auge zu zeigen, wie die Atome in der Verbindung, d. h. auf der Fläche des Papieres gruppirt, und in welcher Reihenfolge sie mit einander verbunden sein sollen.

Wer die Grundzüge der strukturchemischen Malerei mit nüchternem Auge verfolgt, wird schnell erkennen, dass eigne Produktionen darin gar nicht vorkommen, und dass die Maler den Geist der Modelle, welche ihnen dazu Akt standen, ganz und gar nicht erfasst haben.

Ich sagte S. 363, ich wollte meine Bitte um Aufklärung

darüber, wie die Strukturchemiker die Reihenfolge und Art der gegenseitigen Bindung der Atome erkennen, an zwei concrete Fälle knüpfen, und habe als den einfachsten den Aethylalkohol gewählt. Als zweite, complicirtere Verbindung nehme ich das von Wislicenus S. 421 seines Lehrbuchs besprochene Hexamethentetramin, welchem er die elegante, symmetrisch gebaute Constitutionsformel giebt:



Diese Formel soll dem leiblichen Auge verdeutlichen, was das spiritistische Auge den Hr. Wislicenus angeblich sehen lässt, nämlich wie und in welcher Reihenfolge die 22 Elementaratome des Hexamethentetramins (in der Ebene) räumlich gelagert sind.

In diesem Falle ist Wislicenus nicht der Vorwurf zu machen, dass er die chemischen Gedanken Anderer benutzt und in ein neues Gewand gehüllt habe. Hier ist Alles eigene Composition. Er würde in tödtliche Verlegenheit kommen, wenn er gezwungen würde, mit Worten auszusprechen, welchen oder welche Gedanken diese seine Strukturformel ausdrücken oder nur andeuten soll. Von einem chemischen Gedanken, von einer nüchternen Vorstellung ist hier gar keine Rede, das Ganze ist — Schwindel, ein sehr schwerer Vorwurf, den ich Wislicenus mache, den ich aber gern zurücknehme, und für welchen ich ihn mit Freuden um Verzeihung bitte, sobald er mir klar und bündig mit Worten ausspricht, was sein Hexamethentetramin wirklich ist.

Nach dieser Abschweifung und Unterbrechung in Wiedergabe der Sätze, welche Wislicenus in der Einleitung seines Buchs den beginnenden chemischen Schülern vorlegt, mit welcher Abschweifung ich bezweckt habe, darzuthun, dass,

so lange die Chemie noch keine spiritistische, keine transscendentale Wissenschaft ist, die Vorspiegelung, man könne erkennen, in welcher Reihenfolge die Elementaratome in den chemischen Verbindungen aufmarschiren, eine an Schwindel grenzende arge Selbsttäuschung ist, kehre ich zur kritischen Beleuchtung weiterer Sätze aus jener Einleitung zurück. Es steht da (S. 40) geschrieben:

„*Das Studium der chemischen Veränderungen ergiebt nun aber fast ausnahmslos, dass in grösserer Anzahl in organischen Verbindungsmolekülen*[1]) *vorhandene Atome eines und desselben Elementes sich — einzeln oder gruppenweise — verschieden leicht durch Elementaratome substituiren oder aber ohne Ersatz direkt eliminiren lassen, also mit ungleicher Festigkeit gebunden sein müssen. Um eine derartige Thatsache in der Formel auszudrücken*[2]), *wird in ihr das Zeichen des betreffenden Elementes nicht nur ein einziges Mal aufgeführt, sondern so oft wiederholt, wie es die auszudrückenden Verschiedenheiten in dem chemischen Verhalten der einzelnen Atome verlangen. Die Anzahl der Atome jeder zu unterscheidenden Bindungsart wird in gewöhnlicher Form angegeben. In dieser Weise modificirte Molekularformeln werden rationelle Formeln genannt.*“

Ich bitte die Leser, welche Wislicenus' Lehrbuch besitzen, zunächst obige Sätze mit dem Original zu vergleichen, und sich zu überzeugen, dass ich dieselben wörtlich wiedergegeben habe. Ich bitte sie dann, dieselben zehn Male und öfter mit kritischem Auge zu lesen, und darnach offen und ehrlich zu sagen, ob Sie einen Sinn darin finden. Mir ist das absolut unmöglich, und wenn ich mein Urtheil darüber abgeben soll, so geschieht das am besten mit den Worten aus Faust:

Faust: Mich dünkt, die (der) Alte spricht im Fieber.
Mephisto: Das ist noch lange nicht vorüber;
Ich kenn' es wohl, so klingt das ganze Buch,
Ich habe manche Zeit damit verloren etc.

---

[1]) Was ist ein Verbindungsmolekül? H. K.

[2]) Die chemischen Formeln sind nicht dazu bestimmt, und vermögen nicht, Thatsachen auszudrücken, sondern Vorstellungen. Da es den Strukturchemikern an solchen meist fehlt, so begreift man, dass ihnen die nichtssagenden Formeln das Wichtigste sind.

Welch' ein Schauder vor der organischen Chemie muss den Studirenden erfassen, wenn Solches ihm schon in der Einleitung entgegentritt.

Noch zwei Sätze aus dieser Einleitung will ich hier abdrucken, um ein paar weitere Bemerkungen daran zu knüpfen. Wislicenus fährt S. 40 fort:

„In den rationellen Formeln treten selbstverständlich zugleich auch die bei einer Umwandlung unverändert bleibenden Atomgruppen deutlich hervor. Ein solcher nicht angegriffener Rest, oder dem ursprünglichen und abgeleiteten Körper gemeinsamer Bestandtheil wird gegenüber den ganzen Verbindungsmolekülen als Radikal bezeichnet und ist ein organischer Rest oder organisches Radikal, wenn er Kohlenstoff enthält.“

Diese Definition von „Rest“ oder „Radikal“, was Wislicenus für gleichbedeutend erachtet, ist deshalb besonders beachtenswerth, weil wir da endlich einmal von einem modernen Chemiker wirklich eine Definition erhalten; sie ist freilich darnach! Stellen wir sie auf die Probe.

Wenn auf Aether $\left(\text{Aethyloxyd: } \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O\right)$ Chlor einwirkt, so entsteht schliesslich eine Verbindung, der sog. Perchloräther: $\begin{matrix}C_2Cl_5\\C_2Cl_5\end{matrix}\Big\}O$, in welcher alle zehn Wasserstoffatome des Aethers durch zehn Atome Chlor ersetzt sind. Der dem ursprünglichen und abgeleiteten Körper gemeinsame Bestandtheil $\begin{matrix}C_2\\C_2\end{matrix}\Big\}O = C_4O$, ist also nach Wislicenus' Definition das Radikal des Aethyläthers und das des Perchloräthers!!

Nach dieser Probe chemischer Auffassung wird Niemand sich wundern, wenn er liest, was Wislicenus S. 43 seines Lehrbuchs über die Bedeutung und die Leistungen der Constitutionsformeln sagt:

„Die Constitutionsformel verhilft in sehr weitgehender „Weise zur Lösung einer der wichtigsten Aufgaben der che„mischen Wissenschaft: aus der Natur und Anordnung der „eine Verbindung zusammensetzenden Elementaratome die „Eigenschaften dieser Verbindung selbst abzuleiten.“

Das klingt sehr schön, ist nur nicht wahr! — Wislicenus kennt die Constitution der Milchsäure, schreibt ihre Constitutionsformel so:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

und nennt sie „Aethylidenhydratcarbonsäure". Eine interessante Eigenschaft der Milchsäure ist die, in längerer Berührung mit Caseïn Buttersäure und daneben noch Kohlensäure und Wasserstoff zu liefern. Wislicenus kennt die Natur der die Milchsäure zusammensetzenden Elemente und vermeint die Anordnung derselben in der Milchsäure zu kennen. — Der chemische Spiritismus hilft denen, welche damit begnadigt sind, über viele Berge hinweg, aber, Herr Wislicenus, meinen Sie wirklich, meinen Sie im Ernste, dass Ihre Constitutionsformel der Milchsäure Ihnen dazu verhilft, daraus die Eigenschaft der letzteren abzuleiten, mit Caseïn in Buttersäure überzugehen?

Sie haben S. 421 des Lehrbuchs die durch Symmetrie und gewisse Eleganz sich auszeichnende Constitutionsformel des Hexamethentetramins gegeben, welche ich oben S. 366 reproducirte. Von den Eigenschaften dieses Körpers wissen wir noch wenig. Wohlan! wenn, wie Sie erklären, die Constitutionsformel Ihnen dazu verhilft, daraus die Eigenschaften der betreffenden Verbindung abzuleiten, so steht Ihnen im Hexamethentetramin, dessen Constitutionsformel Sie ja kennen, ein geeignetes, weites Feld offen, daraus auch die anderen Eigenschaften, welche noch nicht durch das Experiment gefunden sind, abzuleiten.

Möchte es Ihnen gefallen, diese den Chemikern zu verkünden. — Wenn Sie das vermögen, so werden chemische Laboratorien überflüssig. — Anstatt zu experimentiren und durch das Experiment die Eigenschaften der chemischen Verbindungen zu erforschen, setzt sich der modernste Strukturchemiker à la Wislicenus an seinen Schreibtisch und malt sich eine schöne Constitutionsformel, etwa so wie Wislicenus die vom Hexamethentetramin schön gezeichnet hat.

Weiter bedarf es nichts; denn diese verhilft uns ja nach Wislicenus' Versicherung „in sehr weitgehender Weise" dazu, die Eigenschaften des Hexamethentetramins daraus abzuleiten. Man könnte begierig sein, zu erfahren, was dem Herrn Wislicenus seine Constitutionsformel des Hexamethentetramins in jener Richtung lehrt, wenn man nicht wüsste, dass solche Vorspiegelung nichts als Irrwahn ist.

Jenem Satze aus Wislicenus' Lehrbuch des Inhalts, dass sich aus der Natur und Anordnung der eine Verbindung zusammensetzenden Elementaratome die Eigenschaften dieser Verbindung selbst ableiten lassen, geht (S. 43) Folgendes voraus:

„Die auf diesem Wege gewonnene Constitutionsformel erklärt nicht nur alle bekannten Umsetzungen des Weingeistes in vollkommener Weise, sondern giebt auch gleichzeitig an, in welcher Ordnung die sämmtlichen ihn zusammensetzenden Atome mit einander verbunden sein müssen."

Wie sie verbunden sein müssen! Nicht wie sie verbunden sind? — Die Constitutionsformel des Alkohols, welche Wislicenus im Auge hat, besitzt nach ihm folgende Gestalt: $CH_3.CH_2.OH$.

Diese Formel giebt der Vorstellung Ausdruck, dass einerseits die zwei Atome Kohlenstoff, anderseits die sechs Atome Wasserstoff des Alkohols nicht gleiche Bedeutung haben, nicht gleich fungiren, dass drei Wasserstoffatome mit dem einen, zwei andere Wasserstoffatome mit dem zweiten Kohlenstoffatom, und dass das sechste Wasserstoffatom mit Sauerstoff verbunden sind; aber darüber, wie die neun Elementaratome im Molekül Alkohol unter sich geordnet sind, welche Reihenfolge sie darin innehalten, — was zu erkennen Wislicenus seine Schüler glauben machen will — sagt sie nichts aus, kann sie nichts aussagen, schon deshalb nicht, weil wir die Anordnung der Theile eines Gegenstandes nur dadurch zu erkennen vermögen, dass wir diese Theile in dem Stoffe mit leiblichem Auge oder mit einem anderen Sinnesorgane wahrnehmen, oder dass wir die an dem einen Stoffe gemachten Wahrnehmungen zur Schlussfolgerung auf

die Anordnung der Theile in einem andern, analogen Körper benutzen.

Nehmen wir als Beispiel einen Baum; nur durch leibliche Anschauung des Baumes, seiner Blätter, Zweige, Aeste, seines Stammes und der Wurzeln vermögen wir in die Anordnung dieser Theile Einsicht zu bekommen, und nun meint Wislicenus, meinen die Strukturchemiker, sie vermöchten, und nun gar aus einer Formel, zu erkennen, zu beurtheilen, wie in einer chemischen Verbindung die Atome der elementaren Bestandtheile, welche Niemand mit den Sinnen wahrgenommen hat, noch jemals wahrnehmen wird, räumlich geordnet sind, in welcher Reihenfolge sie darin aufmarschiren.

Woher nun kommt solche Verblendung? Die Schuld trägt zumeist Mangel an Ueberlegung, Mangel an kritischem Urtheil, und Uebermaass von Autoritätsglauben, kurz Denkfaulheit. Nicht Wenige werden später, wenn ihnen klar wird, wie weit sie vom rechten Wege abgekommen sind — anstatt sich selbst wegen ihres blinden Autoritätsglaubens — Kekulé beschuldigen, dass er sie mit seinen Lehren von der Struktur, der räumlichen Lagerung der Atome, mit seiner Erfindung des Benzolrings, der Kohlenstoffkerne, der Hauptkette, Seitenketten, überhaupt von der Verkettung der Atome, von der constanten Valenz u. s. f. irre geführt habe. — Im nächsten Jahrhundert, vielleicht schon früher, wird man sich wundern, dass Männer, die solche Hirngespinnste zum Fundament ihrer chemischen Vorstellungen gemacht haben, wie Baeyer, Wislicenus, Erlenmeyer, Fischer, Lossen u. a. m. in heutiger Zeit auf den Namen von wissenschaftlichen Chemikern haben Anspruch machen können.[1])

[1]) Diese meine Beurtheilung der Strukturchemie und der heutigen Strukturchemiker ist nicht für die Gegenwart geschrieben; ich weiss, sie verhallt in dem Lärm, welchen die modernen Chemiker von sich und ihren naturphilosophischen Productionen zur Zeit noch machen; man blickt höchstens mitleidig mich an, wie damals geschah, wo ich, der Einzige, die Typentheorie bekämpfte, und in ähnlicher Weise, wie einst die alten Naturphilosophen Liebig verlachten, als er den Kampf gegen sie aufnahm.

In dem „Rationelle Formeln und organische Radikale“ überschriebenen Capitel (S. 39—43) finden sich wunderbare Sachen, ausser den auf den letzten Blättern besprochenen, noch viele andere sonderbare Dinge. Es ist insbesondere überladen mit unverständlichen, vom Autor wohl selbst nicht verstandenen Worten, wie:

„Umsetzungs- oder Reactionsformeln“, „rationelle Reactionsformeln“, „vereinigte rationelle Reactionsformeln“, „Umsetzungsmöglichkeiten“, „Constitutionsformel“, „rationelle Hydratformel“, „detaillirtere Constitutionsformel“, „Strukturformeln, welche die Reihenfolge in der gegenseitigen Aneinanderlagerung aller in einem Verbindungsmoleküle enthaltenen Einzelatome angeben“ u. s. f.[1])

Liebig hat seiner Zeit die Naturphilosophie leicht bewältigt, und ich habe schneller, als ich dachte, die Typentheorie zu Grabe tragen sehen; die Zeit liegt nicht fern, wo man meine jetzigen kritischen Gänge gegen die transscendentalen Chemiker, und deren Wahrspruch: *„credo, quia absurdum“*, mit unbefangenerem Auge ansehen und nüchterner beurtheilen wird, als gegenwärtig.

Der Zusammensturz der Doctrinen der Strukturchemie wird aber viel schlimmer in seinen Folgen sein, als früher der der Typentheorie; denn die jungen Chemiker, welche in der Schule von Kekulé und Baeyer Nichts gelernt haben, als über Hirngespinste chemischer Mechanik und sog. chemischer Statik zu speculiren, sind damit des wissenschaftlichen Halts beraubt, sind unfähig geworden, solide chemisch zu denken.

Wer von den jungen Strukturchemikern sehen will, wie die chemische Zukunft sich für ihn gestaltet, blicke auf Kekulé. Dieser, von Allen der Gewandteste, hat meines Erachtens längst erkannt, dass die Strukturchemie begonnen hat, sich zu überleben. Diese Erkenntniss und das Unvermögen, aus der chemischen Sackgasse, in welche er sich festgefahren hat, mit Anstand und Würde herauszukommen, hat ihm, der Nennenswerthes in der Chemie schon lange nicht mehr producirt, frühzeitig zum chemischen Greise gemacht. Auch Baeyer, welcher nicht mehr kann, als auf's (Indig-)Blaue hinein zu experimentiren, und schöne Formelbilder zu malen, wird an solch' mechanischer Handwerksarbeit auch bald die Lust verlieren. Was dann? — Wo sollen da ihre Jünger den Halt hernehmen für solide exacte chemische Forschung?

[1]) Sollte Wislicenus wirklich meinen, er verstehe das, was er hier niedergeschrieben hat? Ich möchte es bezweifeln, ohne damit das Vorhandensein des spiritistischen sechsten Sinnes bei ihm in Zweifel zu ziehen.

Und wozu dient dieser Aufwand von undefinirbaren, inhaltslosen neuen Worten? Hauptsächlich dazu, um dem jungen Chemiker klar (in Wirklichkeit recht unklar) zu machen, wie wir uns den Aethylalkohol, nebenbei auch die Essigsäure, constituirt denken, oder, um mit den Strukturchemikern zu reden, wie wir die Constitutionsformeln derselben gewinnen. Denn bei Wislicenus wie bei den anderen Strukturchemikern dreht sich ja Alles um Formeln.[1])

Wislicenus gebraucht volle vier Druckseiten, um darzuthun, wie die chemische Constitution, oder wie er sagt, die Constitutionsformel der Essigsäure und des Aethylalkohols ermittelt ist. Was er darüber vorbringt, klingt in den Ohren der Strukturchemiker ganz schön und sehr gelehrt, ist aber — nicht wahr! — Ich glaube eben hierüber ein competentes Urtheil zu haben, da — was manche moderne Chemiker, deren historisch-chemische Kenntnisse nur bis zur Erfindung des Benzolrings reichen, nicht wissen — ich selbst es gewesen bin, welcher die chemische Constitution der Essigsäure und der Alkohole ermittelt hat, freilich nicht mit Hülfe von Wislicenus' Constitutions-, detaillirten Constitutions-, Struktur-, rationellen Reactions-, rationellen Hydrat-Formeln, überhaupt nicht mit Formeln, sondern durch emsiges Forschen an der Hand von exakt wissenschaftlichen Principien und von der Erfahrung ausgehend, dass die organischen Verbindungen durchweg mehr oder weniger direkte Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen sind.

Dass die Essigsäure (Methylcarbonsäure) als Kohlensäurehydrat anzusehen ist, welches ein Hydroxyl durch Methyl ersetzt enthält, und dass der Aethylalkohol Methyloxydhydrat ist, in welchem an Stelle von einem Atom Wasserstoff ein Atom Methyl eingetreten ist, davon steht in dem ganzen Abschnitte von Wislicenus' Lehrbuch S. 39—48 Nichts, davon wusste Wislicenus, als er sein Lehrbuch schrieb, vielleicht selbst Nichts.

---

[1]) „Im Anfange war das Wort", oder, wie Göthe Faust nach einander übersetzen lässt: der Sinn, die Kraft, die That. Was ist das Richtige? Der Strukturchemiker sagt: Nichts von Allem! Im Anfange war die — **Formel!** (vgl. Bd. 26, S. 310).

Dass die Erkenntniss der Constitution, oder dass die Constitutionsformeln der Essigsäure und des Aethylalkohols so, wie Wislicenus S. 42 u. 43 den jungen Chemikern vorspiegelt, gewonnen seien, ist nicht wahr. Aus todten Formeln ist dergleichen überhaupt nicht zu deduciren; es gehört der lebendige Geist der Wissenschaft dazu, um Einblick in die Constitution, in die Verfassung der chemischen Verbindungen zu geben; an dieser geistigen Auffassung der chemischen Verhältnisse gebricht es Wislicenus, wie Kekulé u. A. gerade so, wie — nach Kekulé's eigenem Geständniss — an den exakt naturwissenschaftlichen Principien, und eben darum ist die Chemie in den Händen der Strukturchemiker blos ein geistloses mechanisches Handwerk.

Man würde ein fast eben so voluminöses Buch, wie Wislicenus' 1176 Seiten füllendes, kurzes Lehrbuch der organischen Chemie ist, schreiben können, wollte man daraus alles Sonderbare, gesucht Abstruse, Unverständliche bis Unverständige ausziehen und beleuchten. Ich beschränke mich darauf, eine kleine Blumenlese von Stellen aus dem Lehrbuche hier wiederzugeben, welche mir beim Durchblättern desselben gerade aufgefallen sind; das wird genügen, um das Werk und den Chemiker Wislicenus zu beurtheilen.

Zunächst lenke ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das Capitel S. 44: „Grundzüge der chemischen Struktur der organischen Körper", welches mit den Worten beginnt: „*Die Grundlage jedes organischen Moleküls bilden die vierwerthigen Atome des Kohlenstoffs.*"

Solches meinen nun freilich auch noch andere sog. Chemiker, welche, auf Meisters Kekulé Worte schwörend, trotz ihres sechsten spiritistischen Sinnes doch keinen Sinn dafür haben, dass im Methylamin nicht der Kohlenstoff das Hauptsächliche, sondern dass der Stickstoff die Grundlage des Methylamins, gerade so wie die des Ammoniaks, ist. So radikal haben die Strukturchemiker mit der Typentheorie gebrochen, dass sie mit dieser auch das einzig Vernünftige und Brauchbare aus derselben, die natürlichen,

realen Typen d. i. die anorganischen Repräsentanten der organischen Verbindungen beseitigt haben. Die anorganische typische Verbindung, auf welche man das Methylamin naturgemäss zu beziehen hat, ist doch das Ammoniak!

In demselben Capitel lesen wir von Mono-, Di-, später auch von Tri-, Tetra-, Penta- Hexa-Carboniden und so fort, bis Wislicenus die griechischen Zahlworte ausgehen; da lesen wir ferner von Aufwendung der gesammten chemischen Attraktionsfähigkeit der Kohlenstoffatome, von primär und sekundär gebundenen Kohlenstoffatomen[1]), von einfach offnen, sogenannten normalen, von geschlossenen Ketten, oder, was gleichbedeutend sein soll, von Kohlenstoffringen von endständigen, zwischen- oder mittelständigen Kohlenstoffatomen, von Kohlenstoffkernen, was gleichbedeutend sein soll mit Kohlenstoffgruppen, von Molekülen mit mehr als einem Kohlenstoffkern, von Oxyden mit drei, mit vier Kernen[2]), von ein-, zwei-, drei- und mehr-werthiger Bindung, von tertiärer Bindung etc.

In dem „Isomerie" überschriebenen Capitel (S. 60—64) sind abgehandelt: genetische Polymerie, Strukturisomerie, Orts-Isomerie, Kernisomerie, physikalische Isomerie, geometrische Isomerie!

Wer möchte da nicht ausrufen: Die armen Studenten, welche Solches mechanisch auswendig lernen sollen, denn von „Verstehen" kann da keine Rede sein.

Ueber die Metamerie spricht sich Wislicenus in dem nämlichen Capitel (S. 62) folgendermaassen aus:

---

[1]) Als wenn Wislicenus Bindfaden in der Hand hielte, um die Atome nach Belieben festzubinden. — Für das Absurde solch imaginärer Vorstellungen ist den Strukturchemikern das Gefühl längst abhanden gekommen.

[2]) Welche Verbindung gehört zu den Oxyden mit vier Kernen? Ich würde das nie errathen haben, wenn nicht eine beigesetzte Strukturformel des Aethyläthers der Orthoameisensäure, nämlich der Verbindung von der Zusammensetzung: $HCO_3(C_2H_5)_3$ mich darüber aufgeklärt hätte.

„Metamer nennt man überhaupt alle diejenigen organischen Verbindungen von gleicher Molekularformel[1]*), in welchen organische Radikale verschiedener Grösse*[2]*), zuweilen neben einzelnen Elementen, in solcher Weise gleichzeitig mit demselben mehrwerthigen Elementaratome in Verbindung stehen, dass die Summen aller gleichartigen Elementaratome für jede dieser Verbindungen die gleichen sind.“*

§ 46. *Struktur-Isomerie. Wenn die Ursache der Verschiedenartigkeit mehrerer organischer Verbindungen von gleicher Molekularformel nicht die der Metamerie zu Grunde liegende ist, so werden sie isomer im engeren Sinne des Wortes, wirklich isomer oder strukturisomer genannt. In ihnen finden sich organische Radikale gleicher Grösse vor, also Kohlenstoffkerne von gleicher Atomzahl, und der Grund abweichender Eigenschaften liegt entweder in verschiedenartiger Vertheilung der mit demselben Kerne verbundenen Elemente, in Ortsverschiedenheiten, oder in abweichender Struktur der aus gleichen Atomanzahlen*[3]*) bestehenden Kohlenstoffkerne selbst.“*

„Isomer in Folge verschiedener Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Kerne, Kern-Isomere sind ... (hier folgen Struktur-Formelbeispiele).“

Von bemerkenswerthen Ausdrücken und Worten in dem Lehrbuche lasse ich folgende kleine Collektion folgen, denen noch hundert andere angefügt werden können.

S. 178 ist besprochen das normale „Hekkaidekan“.

S. 533 steht: „Die Flüssigkeit hat sich „angereichert“.

---

[1]) Was in aller Welt hat nur die „Formel“ mit der Metamerie zu schaffen? — Ohne Formeln keine Chemie, sagen die Strukturchemiker.

[2]) Wie man sieht, hat die Strukturchemie es schon dahin gebracht, über die Grösse der organischen Radikale zu verhandeln. Welche Radikale verschieden gross sind, lernt man aus dem, was Wislicenus einige Zeilen weiter über Radicale von gleicher Grösse sagt: Organische Radikale gleicher Grösse sind: „Kohlenstoffkerne von gleicher Atomanzahl“ (! H. K.).

[3]) Wislicenus hat wohl sagen wollen: „Der aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehende Kern,“ oder: „der aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehende Kohlenstoffkern.“

S. 172: Da vier Kohlenstoffatome sich in zweierlei Weise zu einem „Tetracarbonidkern“ vereinigen können, so . . .

S. 82: Beträchtliche Anzahl „reiner“ organischer Verbindungen; (und die „unreinen“? H. K.)

S. 507: „Tricarbonidisches Radical“ der Propionsäure. „Das zweiwerthig gebundene Sauerstoffatom“.

S. 522: „Carboxylhydratgruppe: CO.OH“.
- „Acidoxylhydrate“.

S. 524: „Unter Vergrösserung des Kohlenstoffkerns, also durch „wirkliche Kohlenstoffsynthese“. (Wirkliche Synthese des Kohlenstoffs!, man lese und staune H. K.)

S. 526: „Spaltung d. h. Verkleinerung des Kohlenstoffkerne“.

S. 520: „Acidoxyle i. e. sauerstoffhaltige Radikale“

S. 507: „Oxydische Radikale“.

S. 507: „Acidyle“.

S. 524: „Acidylnitrile“.

S. 628: „Die Aldehyde lassen sich unter Kern-Synthese (staunenswerthes Wort! H. K.) auf zweierlei Wegen in sekundäre Alpha-Alkoholsäuren verwandeln. a) Bringt man einen Aldehyd mit Blausäure zusammen, so tritt Verbindung beider zu einem Alkoholsäureradikalnitril oder Alkylidenhydratcyanür[1]) ein“.

S. 629 und 630: „Alkylidenamidcyanüre“, „Alkylidenhydratcarbonsäuren“. „Tertiäre Alpha-Hydroxylsäuren“, „Alkylenhydratcarbonsäuren“, „Alkylenhydratcyanüre“.

S. 521: „Diacidoxyloxyde“ i. e. Säureanhydride.

S. 531: „Halbaldehyd der Kohlensäure“. (Was ist das? Nach Wislicenus nichts mehr und nichts weniger, als Ameisensäure. H. K.)

S. 437: „Hexacarbonidische Ketone“.

S. 466: „Doppelt primärer Alkohol“. (Frage: was ist

---

[1]) Welch' saubere Worte! H. K.

das? Antwort von Wislicenus: Aethylenglycol. H. K.)

S. 712: „Doppelalkoholsäuren".

S. 861: „Monohydratisches Hydroxybenzol". (Frage: was ist das? Antwort von Wislicenus: Phenol! H. K.)

S. 974: „Phenolsäuren". (Frage: welche Säuren gehören zu den Phenolsäuren? Antwort von Wislicenus: Oxymesitylensäure, Melilotsäure, Phloretinsäure etc. (Nicht auch Salicylsäure? nicht Paraoxybenzoësäure etc.? H. K.)

S. 724: „Die Glycerinsäure ist einbasische Säure und gleichzeitig zweiwerthiger Alkohol". (Wunderbares Zwittergebilde! H. K.)

S. 751: „Cyanessigsäure, Halbnitril der Malonsäure". (!)

S. 712: „In den Radikalen fetter Säuren können zwei Wasserstoffatome auch an verschiedenen Kohlenstoffatomen eliminirt, und entweder durch andere Radikale, oder aber, wenn die betreffenden Kohlenstoffatome nächstbenachbarte[1]) sind, durch doppelte Bindung der letzteren ersetzt werden. Dadurch entstehen zwei Reihen von Säuren, nämlich die der Doppelalkoholsäuren oder Dioxysäuren und die der ungesättigten einbasischen Säuren der Acryl-Oelsäurereihe.

S. 673: „Amidwasserstoffacrylsäure"

S. 646: „Selbstverseifung"[2])

S. 647: „Dreibasisches Silbersalz"!

S. 644: „Glycocoll, ein organisch saures Alkylammonsalz"[3]) —. Daselbst steht geschrieben: „Als organisch saures Alkylammonsalz wird das Glycocoll durch starke Säuren, Basen und Salze beider ver-

[1]) Mit welchen Instrumenten erkennt Wislicenus, welche Kohlenstoffatome „nächst benachbarte" oder blos „benachbarte" sind? — Dazu gehört ein sechster Sinn, ein spiritistisches Auge.

[2]) Wer denkt dabei nicht an „Selbsteinseifen", „Selbstrasiren".

[3]) Wislicenus' Wörtererfindungsgabe ist erstaunlich!

ändert. — Bringt man es mit einer Mineralsäure zusammen, so entstehen Glycocollsalze, welche gleichzeitig noch freie organische Säure sind[1]) und daher sauer reagiren. Diese Einwirkung findet in zwei verschiedenen Perioden statt."

S. 498: „Taurin, ein Halbamin des Aethylens". — Auf der citirten Seite steht: „Ein der Isäthionsäure[2]) sehr nahe stehendes Halbamin des Aethylens ist das physiologisch wichtige Taurin oder Aethylenaminsulfonsäure."

Dass Wislicenus' Lehrbuch nicht arm an Proben nichtclassischen Stils ist, wird nach obiger Blumenlese von Dicten nicht Wunder nehmen. So lesen wir

S. 183: „Von Einfluss auf die Natur eines Alkohols ist selbstverständlich auch die Struktur des Kernes, sobald sie[3]) in verschiedener Weise stattfinden kann."

S. 716: „Für das Allyljodür ist die Strukturformel

$$CH_2 : CH . CH_2J$$

nicht zu bezweifeln."

S. 187: „Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von tertiären Alkoholen geht von den Chlorüren der Radikale einbasischer Säuren aus".

S. 274: „Ein anderes Verfahren zur Bereitung der Alkylsulfonsäuren geht von den Alkylhaloiden aus, und zersetzt diese in der Wärme mit neutralem schwefligsaurem Kalium."

S. 627: „Enthält der Kern drei und mehr Kohlenstoffatome, so bedingt die Entfernung[4]) des Hydroxyls von der Carboxylhydratgruppe Isomerien, welche je nach

---

[1]) Die Glycocollsalze sind gleichzeitig noch freie organische Säure (?!). Wer versteht das? (H. K.)

[2]) Die Isäthionsäure bezeichnet Wislicenus S. 487 als Aethylenhydratsulfonsäure.

[3]) Wer? Die Natur oder die Struktur? oder sonst etwas?

[4]) So scharf hat der Spiritismus die Strukturchemiker schon blicken lassen, dass sie die Entfernung der Bestandtheile eines Molekülś von einander zu taxiren vermögen! Unglaublich, aber...?!

dem Grade der Entfernung als α-, β-, γ- u. s. w. Derivate bezeichnet werden."

S. 53: „Es mag noch bemerkt werden, dass die in Vorstehendem besprochenen verschiedenartigen Verbindungsweisen innerhalb organischer Moleküle in den mannigfachsten Combinationen aufzutreten im Stande sind, so dass die im Vergleich zu der Anzahl der in ihnen vorhandenen Elemente ungeheure Menge bekannter organischer Verbindungen vollkommen verständlich wird und es durchaus einleuchtet, dass trotz alledem nur erst ein verschwindend geringer Bruchtheil der nach feststehenden Gesetzen und ausführbaren Methoden darstellbarer organischer Körper wirklich bekannt geworden ist." (Ein Muster von Stil! H. K.)

Niemand wird behaupten, dass die vielen Namen, womit Wislicenus die chemische Nomenklatur hat bereichern wollen — wie Acidyle, Acidoxyle, Acidylnitrile, Alkylidenhydratcyanür, Dekane, Tricarbonidische Radikale, Tetracarbonidkern, Diacidoxyloxyde, hexacarbonidische Ketone, Selbstverseifung etc. — geschmackvoll seien; wahrhaft geschmacklos aber ist der S. 51 mit fetter Schrift gedruckte Kopf des Paragraph 39. Derselbe lautet: „**Chemische Orte**" —.

Was ist ein chemischer Ort? — Ehe wir das von Wislicenus erfahren (erst auf der zweitfolgenden Seite giebt derselbe nicht blos eine, sondern gleich zwei verschiedene Definitionen davon), haben wir Zeit zum Rathen, uns zu erinnern, dass Ort „*locus*" heisst, und zu fragen, ob Wislicenus unter dem chemischen Ort etwa einen chemischen *locus*, einen gewissen Ort, Ablagerungsstelle oder dergleichen verstanden wissen will.

Nichts dergleichen, vielmehr umgekehrt: nicht Ab-, sondern Anlagerungsstelle. — Hören wir mit Weglassung der Strukturformeln ihn selbst.

„***Chemische Orte.*** *Die Natur der Verbindungen, eines und desselben Kohlenstoffkerns mit gleichzeitig mehreren anderen Elementen oder Radikalen hängt nicht allein von der*

relativen Anzahl derselben, sondern in vielen Fällen auch von ihrer Vertheilung an die einzelnen Kernatome ab."

„*Ist an den Dicarbonidkern ausser Wasserstoffatomen nur ein einziges anderes Elementaratom oder Radikal gebunden, so ist es durchaus gleichgültig, an welchem der beiden gleichartig gebundenen Kohlenstoffatome die Anlagerung geschieht.*

„*Sobald dagegen durch Steigerung der Kohlenstoffatom-Anzahl im Kerne die Bindungsordnung*[1]) *der einzelnen Atome eine verschiedene wird, so ist die Vertheilungsweise nicht mehr ohne Einfluss auf den Charakter des organischen Moleküles. So sind die aus gleich vielen Atomen derselben Elemente bestehenden Moleküle* (folgt eine Anzahl von Strukturformeln) *durchaus verschiedene Körper, da die Anlagerungsstelle oder der chemische Ort des Chloratoms oder der Hydroxylgruppe in je erstem Falle*[2]) *nicht gleichwerthig mit dem Orte des zweiten Falles ist.*"

„*Sind an einen Dicarbonidkern ausser Wasserstoffatomen mindestens noch zwei andere Elementaratome oder Radikale angelagert, so tritt auch an ihm der Einfluss der Vertheilungsart oder des chemischen Ortes bestimmend ein.*"

Als ich Vorstehendes las, überkam es mich wie Weinen über meine Unwissenheit, über mein Unvermögen, einen Sinn in den gelesenen Worten zu finden, über den mir fehlenden sechsten spiritistischen Sinn, welcher Wislicenus befähigt, die Vertheilung der Elemente an die einzelnen Kernatome zu sehen, deren Bindungsordnung wahrzunehmen, die Anlagerungsstellen und die Vertheilungsart der Elemente an einem Dicarbonidkern zu erkennen etc.

Ich empfing zunächst Trost durch die Wahrnehmung, dass Wislicenus selbst unsicher und zweifelhaft darüber ist, was als chemischer Ort zu bezeichnen sei, da er in der ersten Zeile S. 53 den chemischen Ort als „Anlagerungsstelle", sieben Zeilen weiter als „Vertheilungsart" definirt, und

[1]) Bindungsordnung! der Atome, — wieder ein neues Wort aus Wislicenus' Wörterbuchsschatze. — Wenn sich nur etwas dabe denken liesse!

[2]) Man schlage S. 52 u. 53 des Lehrbuchs nach.

ich wurde zuletzt wieder guten Muthes, als ich einsah, dass das Ganze nichts ist, als leichtfertiges Spielen mit Worten, dazu angethan, die unerfahrenen Chemiker glauben zu machen, man könne in die chemischen Moleküle hineinsehen und wahrnehmen, welche räumliche Lage oder Stellung die Atome darin zu einander haben, etc.

Dieser kritische Gang war durch die das öffentliche Urtheil herausfordernde Behauptung von Wislicenus veranlasst (S. 356), dass die Realschulen an Leistungsfähigkeit den Gymnasien mindestens gleichzustellen seien.

Durch obige Darlegungen habe ich den Chemikern die Beurtheilung der Frage erleichtern wollen, ob die Leistungen von Wislicenus und ob der Grad seiner allgemeinen Bildung ihn zur Abgabe jener Urtheile über die Realschulen, speciell auch über den Stil in den Dissertationen der Doctoranden als competenten Richter erscheinen lassen.

Leipzig, October 1883.

Ueber eine neue Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids[1]);

von

E. Dervin.

Dreifach-Chlorphosphor und chlorsaures Kali wirken auf einander lebhaft, ja zuweilen unter Feuererscheinung, ein, zumal wenn man ersteren auf das fein gepulverte, trockne Salz giesst. Mässigt man die Reaction dadurch, dass man letzteres in kleinen Portionen zu dem Dreifach-Chlorphosphor fügt, so wird dieser ziemlich glatt zu Phosphoroxy-

[1]) Auszug aus Compt. rend. 97, 576.

chlorid oxydirt, während das chlorsaure Kali sich in Chlorkalium umwandelt, gemäss der Gleichung:

$$3PCl_3 + ClO_3OK = 3POCl_3 + KCl.$$

Ist das angewandte Salz nicht völlig trocken, so findet sich neben Chlorkalium phosphorsaures Kali.

Die Darstellung des Phosphoroxychlorids geschieht zweckmässig so, dass zu 500 Grm. Dreifach-Chlorphosphor, welcher sich in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet, chlorsaures Kali in Portionen von je 4 Grm. gefügt wird. Nach jedesmaligem Eintragen einer Portion wartet man die durch Aufwallen der Flüssigkeit sich bemerklich machende Reaction ab, ehe ein neues Quantum des Salzes zugeführt wird; im Ganzen trägt man 160 Grm. desselben ein. Der gesammte Process erfordert etwa vier Stunden Zeit.

Durch Destillation des Produktes aus dem Oelbade gewinnt man circa 540 Grm. Phosphoroxychlorid, welches nach nochmaligem Fractioniren absolut rein ist (Ausbeute 534 Grm. aus 492 Grm. PCl_3 = 97,3 pCt. der aus obiger Gleichung berechneten Menge).

Ueber die angebliche Umwandlung des Brucins in Strychnin:

von

Hanriot.[1])

Nach den Angaben von Sonnenschein[2]) wird Brucin durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung eines gelben Harzes in Strychnin verwandelt. Das harzige Produkt ist

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 97, 267.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 212.

jedenfalls identisch mit dem früher von Strecker beobachteten Kakotelin. Dagegen findet sich bei Anwendung reinen Brucins nach Hanriot keine Spur Strychnin in dem Produkt der Einwirkung von Salpetersäure.[1])

Die irrige Beobachtung Sonnenschein's erklärt sich daraus, dass das von ihm benutzte Brucin Strychnin beigemengt enthielt. Das letztere lässt sich — wie Hanriot betont — mittelst der gewöhnlich zu seinem Nachweis benutzten Reaction (violette Färbung durch Behandeln mit Schwefelsäure und dichromsaurem Kali) nicht auffinden, wenn es mit viel Brucin gemengt ist. Erst nach Zerstörung des letzteren durch Salpetersäure vermag man mit obigem Reagens Strychnin nachzuweisen. — Ausser Brucin haben viele andere Körper die Eigenschaft, wenn sie dem Strychnin beigemengt sind, dessen Reaction (mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali) zu verhindern; in diesem Sinne wirken z. B. das Chinin, Morphin (auch der Methylalkohol). — Sonnenschein hat sich wahrscheinlich damit begnügt, sein Brucin mittelst obiger Reaction auf Strychnin zu prüfen, und hat demnach letzteres übersehen. — Da vielleicht dem Brucin, welches früher zu physiologischen Versuchen gedient hat, mehr oder weniger Strychnin beigemengt war, so ist eine Wiederholung jener mit reinem Brucin nicht ohne Interesse; denn die giftigen Wirkungen, welche letzterem zugeschrieben werden, sind möglicher Weise auf Rechnung kleiner Mengen beigemengten Strychnins zu schreiben.

---

[1]) Hanriot scheinen die Mittheilungen von Claus u. Röhre (Ber. Berl. chem. Ges. 14, 772) unbekannt geblieben zu sein, dass aus Brucin mittelst Salpetersäure kein Strychnin entsteht. E. v. M.

Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verbrennungsfähigkeit[1]);

von

Emil Gottlieb,

Assistent der Chemie an der königlichen Landwirthschaftlichen Hochschule in Kopenhagen.

Die Wärmemenge, welche durch die Bildung chemischer Verbindungen, und besonders durch die Verbrennung kohlen- und wasserstoffhaltiger Körper entwickelt wird, versuchte schon Lavoisier mit seinem Eis-Calorimeter zu messen; spätere Forscher auf diesem Gebiete sind Rumford, Dulong, Favre, Silbermann und Berthelot, besonders J. Thomsen.

Die wichtigsten Brennmaterialien sind Holz, Torf, Braunkohlen und Steinkohlen. Von diesen Stoffen habe ich besonders verschiedene Sorten von Holz untersucht, da es mir von grosser Bedeutung zu sein schien, die Kenntniss von der elementaren Zusammensetzung und von der Verbrennungswärme unserer Waldbäume zu fördern: einmal weil es

---

[1]) Gegenwärtige Abhandlung tritt als eine Beantwortung der im Anfange des Jahres 1880 von „der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der Königlich Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften" gestellten Preisaufgabe hervor:

„Man verlangt eine auf calorimetrische Versuche gegründete Untersuchung der Wärmefähigkeit unserer wichtigsten Brennmaterialien nebst einer Angabe der elementaren Zusammensetzung der benutzten Brennmaterialien."

Ende Januar 1882 wurde der ausgesetzte Preis der Abhandlung von der Gesellschaft dem Verfasser zuerkannt.

Diese Aufgabe fällt in zwei Abschnitte: einen chemisch-analytischen und einen physikalischen Theil.

der Verbrennungsstoff ist, der sich wegen seiner leichten Entzündbarkeit und Brennbarkeit zuerst darbietet, sodann aber, weil es ein Material ist, welches eine gleichförmigere Zusammensetzung hat.

In der Literatur findet sich kein Versuch, die absolute Verbrennungswärme der Holzarten zu bestimmen, und doch muss man sagen, dass dieselbe nicht nur eine ökonomische, sondern auch eine wissenschaftliche Bedeutung hat. Man wird in der technischen Literatur angegeben finden, welche Bedingungen die Verbrennungswärme oder, wie es mitunter genannt wird, „die Brennkraft" einer Holzart bestimmen (vergl. z. B. „Eigenschaften der Hölzer" von Nördlinger und „Die Forstbenutzung" von K. Gayer, sowie mehrere chemisch-technische Werke); bei den verschiedenen Versuchen, welche hierüber gemacht sind, hat man aber, so zu sagen, niemals zur selben Zeit die Zusammensetzung des betreffenden Brennmaterials bestimmt. Die gefundenen Grössen bleiben deswegen ganz relativ, indem man ein bestimmtes Holz, z. B. Buchenholz, als Einheit setzt.

Durch gegenwärtige Arbeit habe ich versucht, die absolute Verbrennungswärme unserer Hölzer zu bestimmen.

Von den Stoffen, welche sich im Holze finden, und dessen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff über das hinaus erhöhen, was man in der Cellulose antrifft, weiss man fast gar Nichts. Der oder die Stoffe, welche mit dem Namen von incrustirten Stoffen bezeichnet werden, Lignin, der Holzstoff des Botanikers, sind nie isolirt worden, müssen aber eine ganz andere Zusammensetzung als die Cellulose haben; denn die geringe Menge von Gerbstoffen, Fett, Harz und stickstoffhaltigen Stoffen, welche sich in den verschiedenen Hölzern finden, werden nicht im Stande sein, die elementare Zusammensetzung so zu ändern, dass sie so viel von der der Kohlehydrate (der Cellulose, des Mehlstoffes, des Holzgummi und mehrerer der Formel $n(C_6H_{10}O_5)$) abweichen, was man auch aus den nachfolgenden Analysen sehen wird.

A. Die elementare Zusammensetzung der Hölzer.

In Bezug auf die vorliegende Aufgabe habe ich das Holz der Buche, der Eiche, der Hagebuche, der Esche, der Birke, der Tanne und der Fichte untersucht.

Proben dieser Hölzer wurden auf die Weise genommen, dass eine Scheibe, ca. 3—4 Zoll dick, von dem Stamm nach dem Fällen abgesägt wurde. Die Scheibe wurde danach dem Diameter entlang überhauen, und mit einer Raspel von hartem Stahl raspelte ich dann gleichförmig kleine Stücke von der äusseren Kante bis zur Mitte des Holzes ab, nachdem zuerst die Rindeschicht desjenigen Theiles, welcher mit der Raspel in Berührung kam, entfernt war.

Das zu untersuchende Holz wurde gleich durch Metallnetze von verschiedener Feinheit gesiebt. Zu dieser Arbeit benutzte ich drei Siebe von verschiedener Feinheit:

das Sieb a, dessen Maschen eine Weite von 2 Mm. hatten,
" " b, " " " " 1 " "
" " c, " " " " " $^1/_3$ " "

Dadurch bekam ich ein Material von gleichförmiger Beschaffenheit und Grösse, das ich nach den Sieben mit der Feinheit a und b bezeichne, das heisst also, dass die Stückchen oder Splitter bei a eine Grösse zwischen 1 und 2 Mm., bei b zwischen $^1/_3$ und 1 Mm. haben. Die Raspel wurde jedesmal sorgfältig gereinigt, und was vom Holze zuerst abgeraspelt war, wurde weggeworfen, bis ich eine reine, gleichförmige Fläche hatte.

Dadurch, dass ich Asche- und Feuchtigkeitsbestimmungen aus den drei verschiedenen Feinheiten derselben Sorte von Holz ausführte, habe ich mich überzeugt, dass das Material gleichförmig war. Die Feinheit c (unter $^1/_3$ Mm.) habe ich nicht benutzt. Die Analyse wird am leichtesten mit dem Holze von der Feinheit b ausgeführt.

Die chemische Analyse des Holzes ist im folgenden Umfange ausgeführt worden: durch Gewichtsbestimmungen

a) der Feuchtigkeit (bei 110°—115°);
b) der Aschenbestandtheile;

c) durch Bestimmungen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in dem bei 115° getrockneten Stoff;
d) durch Bestimmung des Stickstoffs.

Was die Wassermenge der Hölzer betrifft, worüber man in forstwissenschaftlichen Werken sehr viel geschrieben findet, so variirt diese bedeutend, und viele Umstände wirken auf sie ein, z. B. die Zeit des Fällens, der Zeitraum seit dem Fällen, das Alter des Baumes, der Erdboden, die Feuchtigkeit der Luft u. s. w.; ich will auf Untersuchungen hierüber von Schübler, Hartig, Chevandier und Rumford hinweisen. Wenn man aber gesagt hat, dass Holz sich niemals vollständig durch künstliche Wärme, oder in jedem Falle erst, wenn es anfängt, braun zu werden, austrocknen lasse, so dürfte dies zweifelhaft sein. Hier, wie beim Austrocknen der meisten organischen Körper, ist 115° eine hinlängliche Temperatur zur Bestimmung der Feuchtigkeit. Man muss sich nämlich vergegenwärtigen, wie das Wasser, in die Zellenschichten des Holzes eingelagert, im Körper zugegen ist; es wird gegen das Ende des Trocknens durch die Zellenwand langsam diffundiren und bei der erwähnten Temperatur gewiss weggehen. Dass 100° zum Austrocknen nicht hinreichen, davon habe ich mich durch die nachfolgenden Versuche, die mit Eichenholz und Hagebuchenholz angestellt sind, überzeugt.

Nach 24stündigem Trocknen bei 100° zu constantem Gewichte gaben zwei Bestimmungen:

Eichenholz { a. 25,59 % Wasser; b. 25,66 „ „ } Hagebuche { a. 9,56 %; b. 9,51 „ }

nach 12stündig. Trocknen desselben Stoffes bei 110°—115°:

Eichenholz { a. 25,81 % Wasser; b. 25,80 „ „ } Hagebuche { a. 9,82 %; b. 9,76 „ }

und nach 24stündigem Trocknen bei 125°:

Eichenholz { a. 25,99 % Wasser; b. 25,92 „ „ } Hagebuche { a. 10,24 %; b. 10,29 „ }

Bei der letzten Temperatur wurde das Holz, besonders das Eichenholz, sehr dunkel; das weisse Hagebuchenholz wurde aber auch sehr braun, und man merkte ausserdem den eigenthümlichen Geruch des Holzes, wenn es am Ofen stark

getrocknet ist. Ich versuchte, die Temperatur bis zu 140° zu steigern, sah aber dann, dass nach dem Verlaufe von drei bis vier Stunden eine theilweise Zersetzung eintrat, und beim Wägen fand ich keine übereinstimmenden Resultate mehr. Harzhaltiges Holz, wie Tannen- und Fichtenholz, bei einer höheren Temperatur als 120° zu trocknen, lässt sich auch nicht ausführen; bei diesen Hölzern bedeckt sich das Glas, worin das Trocknen vorgenommen wird, mit einer Harzschicht; sogar der Deckel des Glases ist auf der inneren Seite nach dem Trocknen mit der dünnen Schicht eines klebrigen Harzes überzogen.

Das Trocknen ist auf folgende Weise ausgeführt worden: ca. 2 Grm. des abgeraspelten Holzes (Feinheit b) wurden in einem kleinen Becherglase, mit Glas bedeckt, abgewogen; das Becherglas wurde dann in einen kupfernen Trockenkasten gesetzt, in welchem die Temperatur durch einen Thermoregulator (von Reichert) bei 115° constant gehalten wurde. Nach sechsstündigem Trocknen wurde das Glas in dem Exsiccator über starker Schwefelsäure abgekühlt, und das Wägen spätestens $^1/_2$ Stunde danach unternommen.

Wenige Stoffe sind hygroskopischer als fein zertheiltes trocknes Holz, weshalb dieselben Vorsichtsmaassregeln, welche beim Trocknen und Wägen von Filtern zu beobachten sind, natürlich auch hier gelten.

Gewöhnlich war das Trocknen nach Verlauf von sechs Stunden zu Ende gebracht, ich habe es aber immer während 12—15 Stunden fortgesetzt und Doppelbestimmungen vorgenommen. Wenn es auch etwas längere Zeit in Anspruch nahm, so war mir doch diese Bestimmung, besonders zum Zweck der Elementaranalyse, von so grossem Werthe, dass ich sie in keinem Falle unterliess.

Die Bestimmung der Aschenbestandtheile habe ich auf folgende Weise ausgeführt: 5 Grm. des zu untersuchenden Holzes wurden in einem grossen Platintiegel über einer kleinen Gasflamme so vorsichtig erhitzt, dass keine Entzündung eintrat.

Der Tiegel wurde zu dunkler Rothglühhitze gebracht.

In einzelnen Fällen, wie beim Eichenholz, war es nothwendig, nach dem ersten Glühen die Asche mit einigen Tropfen Wasser und ein wenig kohlensaurem Ammoniak zu durchfeuchten, bei 100° zu trocknen und dann zu erhitzen, um einen kleinen Kohlenüberrest zu entfernen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff ausgeführt. Man muss zur Elementaranalyse nur den gegebenen geraspelten Stoff anwenden, welcher bei 115° in einem kleinen Platinschiffchen 5—6 Stunden bis zu constantem Gewicht getrocknet ist.[1])

[1]) Das Gewicht des Holzes variirte zwischen 0,3 und 0,4 Grm. Das Platinschiff lag in einem kleinen Reagenzglase, und über dieses war ein grösseres Glas eingeschliffen, welches sich fast luftdicht anschloss und wie ein Deckel in den Trockenkasten selbst hinübergeschoben wurde. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wurde gewogen und das Trocknen wiederholt.

In dem hinteren Theile des Rohres verwendete ich eine kleine, 7—8 Cm. lange kupferne Spirale, welche das Platinschiffchen gegen das Kupferoxyd fest anhielt. Das letztere wurde in dem Rohre selbst ausgeglüht, während durch dieses reine und trockne atmosphärische Luft eingesogen wurde; nach einstündigem schwachen Glühen und folgendem Abkühlen im Luftstrome war das Rohr für die Elementaranalyse fertig.

Die Röhre zur Aufnahme der Verbrennungsprodukte waren die gewöhnlichen: ein U-förmiges Chlorcalciumrohr, in dem Theile, welcher gegen den Ofen gekehrt war, zu zwei Kugeln ausgeblasen, ein Liebig'sches Kugelrohr mit sechs Kugeln, ein U-Rohr mit festem Kalihydrat zur Aufnahme von Wasserdämpfen aus dem Kugelrohre, und ein Chlorcalciumrohr, welches mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt war.

Wenn das Verbrennungsrohr kalt geworden, und die Röhre zur Absorption damit verbunden war, wurde der hintere Stöpsel einen Augenblick abgenommen, das Platinschiffchen eingeführt, die kupferne Spirale nachgedrückt und das Rohr mit den Apparaten für die Zuleitung der Luft verbunden.

Während man durch den ganzen Apparat Luft langsam saugt, wird das Rohr, sowohl der Theil, welcher mit dem Kupferoxyd gefüllt war, als der hintere leere Theil gegen das Platinschiff hin erhitzt. Unterlässt man es, die Luft zu erhitzen, ehe sie über die Substanz geht, so kann sich leicht Wasser, und in einzelnen Fällen eine dünne Schicht theeriger Substanz im Vordertheile des Rohres absetzen, wäh-

Die Bestimmung des Stickstoffs. Wie gering auch die Menge des Stickstoffs in den verschiedenen Hölzern ist, so habe ich doch nach der Methode von Will und Varrentrapp mehrere Analysen ausgeführt, bei welchen ich denselben als Ammoniak bestimmt habe. Der Natronkalk war frisch ausgeglüht.

Durch sechs Analysen eines einzelnen Holzes (Buchenholzes) sah ich, dass die Methode, wie sie von Thibault[1]) empfohlen ist, durch Glühen in einem Rohre von Schmiedeeisen in einem Strome von Wasserstoff sehr gute Resultate gab, sogar für so kleine Mengen von Stickstoff.

Die Darstellung von Sauerstoff, sowohl zur Elementaranalyse, als zu den calorimetrischen Versuchen, geschah durch Erhitzen chlorsauren Kalis unter Zusatz von 4—5 Proc. pulverisirten, reinen Braunsteins.

Sowohl zur Elementaranalyse, als zu den calorimetrischen Versuchen wurde der Sauerstoff mit Kalilauge gewaschen.

Unten erwähnte Hölzer habe ich den Aschen- und Feuchtigkeitsbestimmungen, wie auch den Elementaranalysen unterworfen. In forstwissenschaftlichen Schriften findet man angeführt, dass das Holz mit dem Alter ärmer an Wasserstoff werde, dass der Trockenstoff der jungen Pflanzen demnach eine andere Zusammensetzung als der der älteren habe, und

---

rend im entgegengesetzten Falle durch den warmen Luftstrom ein langsames Verkohlen des Körpers eintritt, so dass die vollständige Zersetzung desselben später sehr erleichtert wird. Das Erhitzen des Stoffs selbst muss überaus langsam und mit grosser Sorgfalt geschehen. Bei so leicht zersetzbaren Stoffen wie Holz, bilden sich bald dieselben Produkte, als durch die trockne Destillation, wodurch die Bestimmung des Kohlenstoffs zu niedrig werden kann. Wenn die Verkohlung zu Ende gebracht ist, wird Sauerstoff durchgeleitet, und die Verbrennung in einem langsamen Strome dieses Gases vollendet. Die Menge verwendeten Sauerstoffs war bei jedem Versuche ca. 1 Liter. Die ganze Verbrennung dauerte 3 Stdn., die Menge der Luft, welche durch den Apparat ging, war ca. 5 Liter. — Ein kürzerer Verbrennungsofen mit 6—8 Bunsen'schen Lampen lässt sich zu dieser Art von Analysen nicht verwenden.

[1]) Vergl. Fresenius' quant. chem. Anal. 6. Aufl., 2. Bd., S. 72.

dass der Brennwerth desselben als eine Folge davon abnehme. Ferner meint man, dass derselbe Stamm sogar eine verschiedene Zusammensetzung in der grösseren oder kleineren Höhe von der Erde zeige, und dass die Beschaffenheit des Erdbodens, die Zeit des Fällens und mehrere Ursachen von Einfluss seien. Um womöglich diese Fragen durch die chemische Untersuchung zu erledigen, habe ich Proben von Eichenholz, Hagebuchenholz und Eschenholz untersucht, welche zu diesem Zwecke auf Kjärstrup (auf Lolland) gefällt waren.

Eichenholz. Quercus pedunculata.

No. 1. 180jährig, im Mai 1879 abgerindet und im Januar 1880 gefällt, hat im Walde bis zum Sommer 1880 gelegen. Empfangen und analysirt im Juni 1880.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 2 Fuss von der Wurzel	25,81 %	0,32 %	73,87 %
b. 30 „ „ „ „	11,75 „	0,38 „	87,87 „

No. 2. 180jährig, abgerindet und gefällt zur selben Zeit im Mai 1880. Empfangen und analysirt im Juni 1880.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 2 Fuss von der Wurzel	12,14 %	0,24 %	87,62 %
b. 30 „ „ „ „	11,67 „	0,28 „	88,05 „

Esche. Fraxinus excelsior.

No. 3. 40jährig, im Januar 1880 gefällt, hat bis zum Juni im Freien gelegen. Im Juni 1880 analysirt.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 2 Fuss von der Wurzel. Diameter $8^1/_2$ Zoll.	13,08 %	0,46 %	86,46 %
b. 30 Fuss von der Wurzel. Diameter $6^1/_2$ Zoll.	12,40 „	0,55 „	87,05 „

Anm. Innerhalb der Rinde fanden sich beim Empfange des Holzes eine ausserordentlich grosse Menge von Borkenkäfern.

Hagebuche. Carpinus betulus.

No. 4. ca. 50 Jahre, im Januar 1880 gefällt, die Höhe kann nicht angegeben werden; zerhauen und aufgestapelt im Freien.

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
10,64 %	0,49 %	88,87 %

No. 5. 70jährig, im Februar 1880 gefällt und geschnitten, in einem warmen Zimmer getrocknet aufbewahrt. Im Juni 1880 empfangen und analysirt.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 4 Fuss von der Wurzel. Diameter 5 Zoll.	10,73 %	0,46 %	88,81 %
b. 20 Fuss von der Wurzel. Diameter $3^3/_4$ Zoll.	11,12 „	0,36 „	88,52 „

No. 6. 70jährig, im Februar 1880 gefällt und geschnitten, in der Luft getrocknet. Juni 1880.

	Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
a. 4 Fuss von der Wurzel. Diameter $6^3/_4$ Zoll.	11,51 %	0,48 %	88,01 %
b. 25 Fuss von der Wurzel. Diameter 6 Zoll.	11,48 „	0,42 „	88,10 „

Buche, Fagus silvatica, die unser wichtigstes Brennholz liefert, und deren Bedeutung als solches jetzt in Dänemark 4—5 Mal[1]) so gross ist, als die aller anderen Hölzer zusammen, habe ich von dem jetzt verstorbenen Herrn A. C. Quade, Maltrup, Hardenberg, in sorgfältig ausgenommenen Proben erhalten.

Der Erdboden war Geschiebethon, und der Wald war in einer ausgezeichneten Cultur.

No. 7. 40jährige Buche, 1 Fuss über der Erde abgeschnitten, auf 7 Zoll fetter Erde mit einer Unterlage von rothem Sande, etwas hoch liegendem Boden, gewachsen. Mitte April 1881 gefällt, im Mai desselben Jahres analysirt. Diameter 6 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
15,97 %	0,55 %	83,48 %

No. 8. Ebenfalls 40jährige Buche, 2 Fuss über der Erde abgeschnitten, auf einem horizontalen, doch nicht niedrigen Terrain mit 11 Zoll Dammerde und Unterlage von Lehm mit Sand gemischt. Im Januar 1881 gefällt, lag sie im Walde und wurde im Mai 1881 analysirt. — Diameter des Stammes 5 Zoll, demnach um 1 Zoll kleiner als No. 7, das Holz überall hart und schwierig zu raspeln, während No. 7 sehr weich und anscheinend saftvoller ist. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
11,28 %	0,46 %	88,26 %

No. 9. 60jährige Buche, auf einem horizontal liegenden Terrain mit Unterlage von 9 Zoll, einer Mischung von Dammerde, Sand und Lehm, gewachsen, im April 1881 gefällt. 2 Fuss über der Erde abgeschnitten. Im Mai 1881 analysirt. Diameter $9^1/_2$ Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
19,29 %	0,44 %	80,27 %

---

[1]) Nach Dr. P. C. Müller's Skovbrügstatistik, 1881, berechnet.

No. 10. 60—70jährige Buche, auf einem etwas niedrig liegenden Terrain mit 6 Zoll Dammerde, 8 Zoll grauem und blauem Sandahl auf einer etwas mit Sand gemischten Unterlage. 3 Fuss über der Erde im Februar 1881 abgeschnitten.

Im Mai 1881 analysirt. Diameter $8^1/_2$ Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
12,93 %	0,56 %	86,51 %

No. 11. 100—130jährige Buche von einem niedrig liegenden Terrain mit 19 Zoll schwarzer Dammerde auf einer Unterlage von gelbem Sande, Anfangs März 1881 1 Fuss über der Erde abgeschnitten.

Diameter 16—17 Zoll. Im Mai 1881 analysirt. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
13,09 %	0,38 %	86,53 %

Ferner habe ich Buchenholz untersucht, auf starkem Kalkboden gewachsen.

No. 12. ca. 100jähriges von Petersvärft bei Vordingborg. Die Probe ca. 1 Fuss über der Erde von einem Baume genommen, welcher in geschlossener Stellung gestanden, die doch periodenweise vor ca. 25 Jahren sehr gespannt und während der ersten 15 Jahre unter dem Drucke der Mutterbäume gewesen ist. Zu Ende April 1881 umgehauen. Diameter 18—20 Zoll.

Analyse von Ende Mai 1881. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
11,16 %	0,56 %	88,28 %

Der betreffende Forstbeamte, der Forstrath Sarauw, sandte mir ferner eine Probe des Erdbodens, welcher unmittelbar von der Wurzel des Baumes genommen war, indem bis zur Tiefe von $2^1/_2$ Ellen ein Loch gegraben und Proben der verschiedenen Erdschichten beigelegt waren. Es fanden sich ca. 1 Zoll Laubdecke, 9 Zoll Humus, 14 Zoll mit Humus gemischte Erde und 36 Zoll stark gemischter Lehm. Die letzt erwähnte Mischung veränderte sich nicht in dieser Tiefe, es ist aber wahrscheinlich, dass die Kalkmenge in grösserer Tiefe vermehrt wird. Nach der Untersuchung dieser Erdmischung, von welcher 36 Zoll Lehmschicht, wird sie als ein guter Mergel anzusehen sein; sie enthält nämlich:

24,6 % Kreide,
46,7 „ Sand und
28,7 „ Thon.

Endlich habe ich:

No. 13. **Birkenholz**, Betula alba, untersucht.
50jährig, hat ca. ½ Jahr in der Luft unter einem Dache gelegen. Diameter 6½ Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
10,32 %	0,26 %	89,42 %

No. 14. **Tanne**, Pinus silvestris.
40jährig, hat ein Jahr an der Luft gelegen. Durchmesser 6 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
12,10 %	0,24 %	87,66 %

No. 15. Gemeine **Rothfichte**, Pinus abies.
40jährig, hat an der Luft ca. ein Jahr gelegen. Durchmesser 7 Zoll. Enthält:

Feuchtigkeit.	Asche.	Organ. Stoff.
12,27 %	0,32 %	87,41 %

Die letzten drei Hölzer aus dem südlichen Schweden.

Was diese Resultate betrifft, habe ich zu bemerken, dass die Bestimmung der Feuchtigkeit bei 115° so schnell nach dem Empfange der Proben unternommen ist, dass die Zahlen für den Zeitpunkt gelten, welcher in jedem Falle angeführt ist.

Ueber die Menge des Wassers in den Hölzern finden sich in der fortwissenschaftlichen Literatur viele Untersuchungen von Th. Hartig, Rumford, Chevandier, Winkler und Mehreren, und die Feuchtigkeitsmenge des Holzes muss immer von mehreren Verhältnissen, wie der Zeit des Umhauens, der Beschaffenheit der Luft, dem Aufbewahrungsort u. s. w. abhängig sein, so dass es nicht möglich ist, die Grenzen anzugeben.

Mit der Asche habe ich nur qualitative Proben unternommen und die gewöhnlichen Bestandtheile, kohlensaure Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, wie auch in mehreren Fällen recht bedeutende Mengen Mangan gefunden. So enthielt die Asche der Hagebuche No. 6 sehr viel Mangan, während die Hagebuche No. 4, an demselben Orte gewachsen, nur eine geringe Menge davon enthielt. Von den fünf erstgenannten Buchenholzproben gab nur No. 11 eine bräunliche Asche, von dem Gehalte an Manganoxyden herrührend, in den anderen fanden sich nur Spuren davon. Die

Asche der Buche No. 12 löste sich in wenig Wasser theilweise mit einer grünlichen Farbe auf, von ein wenig gebildetem mangansaurem Kali herrührend. Die grösste Menge fand sich doch in der Asche der Rothfichte No. 15, welche von dem gebildeten Manganoxyd braun war.

Eine Vergleichung der elementaren Zusammensetzung der Hölzer muss an den bei einer bestimmten Temperatur, nämlich 115°, getrockneten Proben geschehen.

Die nachfolgenden Tabellen geben eine Uebersicht der Menge von Kohlenstoff, Wasserstoff, Aschenbestandtheilen, Stickstoff und Sauerstoff (der letzterwähnte Stoff aus der Differenz bestimmt).

Die elementare Zusammensetzung der oben erwähnten Hölzer. Bei 115° getrocknet.

Tabelle I.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.
Eiche No. 1a.	50,53	5,91	43,07	0,48
	50,58	5,98		
„ 1b.	49,60	6,05	43,75	0,48
	49,81	6,18		
„ 2a.	50,19	6,02	43,51 [1])	0,28
	50,23	5,97		
„ 2b.	50,20	5,93	43,46	0,32
	50,15	6,16		
Berechnete Mittelzahl	50,16	6,02	43,45	0,37

Tabelle II.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.
Esche No. 3a.	49,91	6,27	43,44 [2])	0,53
	49,64	6,25		
„ 3b.	48,77	6,23	44,51	0,62
	48,39	6,35		
Berechnete Mittelzahl	49,18	6,27	43,98	0,57

[1]) Stickstoff bestimmt in No. 2a: 0,09 %.
[2]) Stickstoff bestimmt in No. 3a: 0,07 %.

Tabelle III.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff u. Stickstoff.	Asche.
Hagebuche No. 4	48,79	6,18	44,43	0,55
	48,99	6,14		
	48,86	6,09		
„ 5a.	49,70	6,28	43,83 [1])	0,52
	49,27	6,06		
„ 5b.	48,25	6,21	44,76	0,41
	48,89	6,30		
„ 6a.	49,29	6,30	43,92	0,54
	49,24	6,20		
„ 6b.	48,66	6,18	44,55	0,48
	48,90	6,19		
Berechnete Mittelzahl	48,99	6,20	44,31	0,50

Tabelle IV.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Buche No. 7	49,13	6,11	0,08	44,03	0,65
„ 8	49,19	6,13	0,08	44,08	0,52
„ 9	49,14	6,16	0,09	44,07	0,54
„ 10	49,01	6,07	0,10	44,18	0,64
„ 11	49,03	6,06	0,11	44,36	0,44
„ 12	48,87	6,14	0,06 [2])	44,29	0,64
Berechnete Mittelzahl	49,06	6,11	0,09	44,17	0,57

Tabelle V.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Birke No. 13	48,96	6,02	0,10	44,67	0,29
	48,81	6,11			
Mittelzahl	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29
Tanne No. 14	50,45	5,90	0,05	43,39	0,28
	50,28	5,95			
Mittelzahl	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28
Fichte No. 15	50,21	6,24	0,04	43,08	8,37
	50,42	6,16			
Mittelzahl	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37

[1]) Stickstoff in No. 5a bestimmt: 0,06 %.

[2]) Durch Glühen im Glasrohr mit Natronkalk 0,058 % Stickst. gef.

Meine Analysen über dänische Hölzer stimmen überein mit den umfassenden und grossen Arbeiten von Chevandier: „Recherches sur la composition élémentaire des différents bois", die 1846 und 1847 der französischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt wurden, wie auch mit den Angaben von Brix (von 1853) in seinen: „Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigsten Brennstoffe des preuss. Staats", — den zwei bedeutendsten Arbeiten auf diesem Gebiete.

Die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs variirt für dasselbe Holz in der Probe, je nachdem sie an der Wurzel oder am Gipfel genommen ist, wie die Analysen der Eiche, der Esche und der Hagebuche es zeigen. Bei den Proben der Buche, wo ich es nicht für nothwendig hielt, Doppelbestimmungen auszuführen, finden sich ungefähr dieselben Zahlen für die fünf ersten Sorten, welche an demselben Orte gewachsen sind, während Buchenholz, auf Kalkgrund gewachsen, von jenen abweicht. Chevandier führt dieselbe Beobachtung für Holz an, das auf Kalkunterlage gewachsen ist, und findet für die oben genannten Hölzer immer eine geringere Menge von Kohlenstoff.

Ich will hinzufügen, dass sowohl Chevandier als Brix die Rinde des Holzes nicht entfernt haben, wodurch ich mir den höheren Gehalt an Aschenbestandtheilen und an Stickstoff erkläre, welcher sich in oben erwähnten Abhandlungen angegeben findet.

Die Menge des Stickstoffs schätzt Chevandier über oder gegen 1 %, während ich bei meinen Versuchen nur ungefähr 0,1 %, also zehn Mal weniger, finde. Dass sich 1 % Stickstoff in Hölzern findet, muss ich stark bezweifeln. Man wird sich erinnern, dass es beinahe die entsprechende Menge ist, welche sich z. B. in Getreidesorten, wie Gerste, findet, und einfache Proben, mit annäherungsweise denselben Mengen dieser Stoffe ausgeführt, werden schon zeigen, dass die Stickstoffverbindungen im Holze in weit geringerer Menge enthalten sind. Den obenstehenden Tabellen zufolge fand ich die Menge des Stickstoffs so gering, dass ich keine Bestimmungen mit den einzelnen Holzproben ausführte; wäre

es möglich, auf chemischem Wege einen wesentlichen Unterschied innerhalb derselben Sorte von Holz darzuthun, so würde doch kaum die oben erwähnte analytische Methode benutzt werden können.

Was die Analysen von Schödler und Petersen betrifft, so behauptet Nördlinger, dass eine vollständige Verbrennung des Holzes kaum stattgefunden habe, und die Menge des Kohlenstoffs ist auch durchgängig niedriger, als bei meinen Untersuchungen.

Ich hatte gedacht, dass eine weitergehende Untersuchungsreihe von Hölzern einiges Licht verbreiten werde über die Menge von Stoffen, welche die Kohlenstoffmenge im Holze über die Zusammensetzung der reinen Cellulose und ähnlicher Stoffe erhöhen; dieses ist mir aber nicht gelungen. Bei gegenwärtiger Abhandlung lag es auch ausserhalb meiner Aufgabe, deren Hauptgewicht sich auf die Bestimmung der Verbrennungswärme genannter Hölzer concentrirt.

B. Die calorimetrischen Versuche.

Beschreibung des Calorimeters und der Untersuchungsmethode.

Das Calorimeter. Das von mir benutzte Calorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswärme habe ich, wie die beigefügte Zeichnung es erläutert, construirt.

Die Verbrennungskammer *a* besteht aus dünnem Kupferblech und hat eine etwas konische Form; oben, wo ein dünner messingener Rand festgelöthet ist, ist sie 9 Cm., unten 7,3 Cm. breit. Der Deckel *b*, aus Kupferblech von derselben Dicke gebildet, geht mit einem Rande ein wenig über die Kammer *a* hinaus; es ist eine dünne Messingkante, 1,3 Cm. hoch, angelöthet, und in diese ist ein feiner Schraubengang eingedreht, welcher luft- und wasserdicht den Deckel mit der Verbrennungskammer verbindet.

In den Deckel sind drei kupferne Rohre, *c*, *d*, *f*, mit Silber eingelöthet. Der Querschnitt des Rohres *c* ist 0,6 Cm., die Höhe 8,3 Cm.; es geht 1 Cm. tief in die Verbrennungskammer und endigt oben mit einem kleinen Falz.

Das Rohr *d*, Querschnitt 1,6 Cm., Höhe 7,3 Cm., ist oben luftdicht mit einer dünnen Glasplatte bedeckt, welche von derselben Grösse als die innere Weite des Rohres geschliffen und in einer Entfernung von 0,2 Cm. von der obersten Kante des Rohres eingekittet ist.

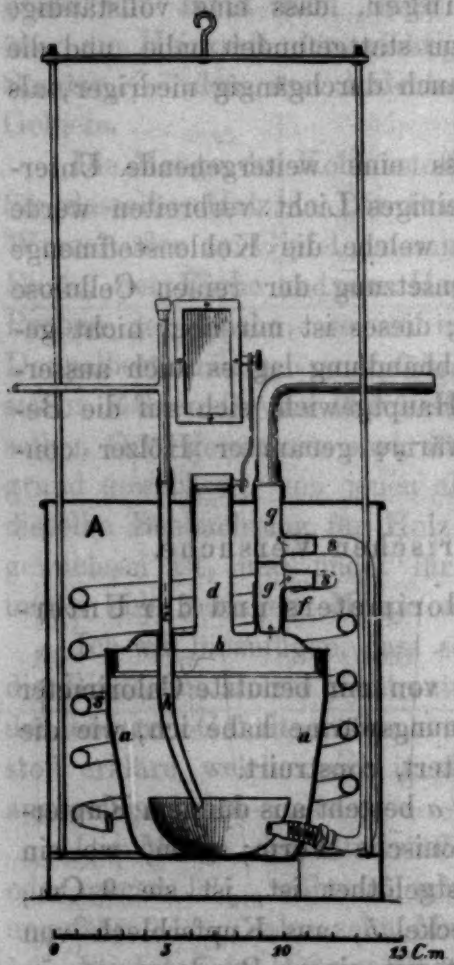


Fig. 1.

Das Rohr *f* ist 1,5 Cm. hoch und hierin ist das Rohr *g* sorgfältig eingeschliffen, welches wie ein Stöpsel in *f* hinuntergeht. Das Rohr *g* ist 7,5 Cm. hoch, in der Mitte ist eine kupferne Platte eingeschmolzen und das spiralförmige Abkühlungsrohr *s* ist, jedes auf seiner Seite, in diese Platte eingelöthet. Das Abkühlungsrohr besteht aus fünf Spiralwindungen und ist aus möglichst dünnem Kupfer construirt.

Ueber das Rohr *c* hinaus, welches 1 Cm. tief in die Verbrennungskammer hinuntergeht, wird ein dünnes Kupferrohr *h* gedrückt, welches gegen die Mitte der Kammer eingebogen ist; unten ist es etwas schmäler und schräge abgeschnitten. Etwa 1 Cm. von seiner untersten Kante steht eine kleine Platinschüssel, 6 Cm. breit, 2,5 Cm. hoch, unmittelbar auf dem Boden der Verbrennungskammer.

Die Verbrennungskammer ruht, nachdem der Deckel festgeschraubt und das Abkühlungsrohr damit verbunden worden ist, auf einem 1,5 Cm. hohen Dreifuss von dünnem Messingblech innerhalb des offenen kupfernen Cylinders *A*.

Dieser Cylinder, der von dünnem Kupferblech, 17 Cm.

hoch und 14,5 Cm. im Durchmesser ist, fasst ungefähr $2^1/_2$ Liter, ist mit einer umgebogenen Kante und mit einem dünnen kupfernen Deckel versehen. Der letztere besteht aus zwei Theilen, die über einander geschoben werden können, so dass der grössere ungefähr 1 Cm. unter den andern hineingeht, und, wenn dieses ausgeführt ist, schliessen halbkreisförmige Oeffnungen fest um die Röhren *c*, *d*, *g*. Durch die grössere Hälfte des Deckels geht der Rührapparat, zwei dünne messingene Stangen, welche, oben mit einer Querstange zusammengehalten, unten einen horizontalen, dünnen Messingring tragen. Der Ring ist an dem aufwärts gehenden Theile des Abkühlrohrs durchbrochen.

In dem anderen Theile des Deckels ist ein Loch für das Thermometer, welches auf der Zeichnung nicht gesehen wird; es reicht mit seiner Kugel bis zur Mitte des Cylinders *A* hinab.

Die kleinen Röhren von der Verbrennungskammer, welche ungefähr 0,8 Cm. über den Deckel hinausragen, tragen folgende Apparate: *c*, ein —|förmiges Rohr; an dem einen Zweige ist dieses mit einem guten Stöpsel verschlossen, mit dem anderen Zweige wird es durch einen Kautschukschlauch auf dem Rohre *c* festgehalten, *d* ist durch einen senkrecht durchschnittenen Tubus abgeschlossen, und über diesen ist ein kleiner Spiegel angebracht, welcher, unter einem angemessenen Winkel gestellt, den Gang der Verbrennungen zeigt, und *g* ist entweder mit einem umgebogenen Rohre, welches die Verbrennungsprodukte wegführt, wie es auf der Zeichnung angegeben ist, oder mit einem |—förmigen Rohr versehen, so dass die Temperatur des Verbrennungsgases mit einem empfindlichen Thermometer geprüft werden kann.

Zur Isolirung des oben beschriebenen kupfernen Calorimeters habe ich zwei messingene Cylinder, den einen in dem andern, benutzt, dem Calorimeter von J. Thomsen[1]) ähnlich; ich habe sie nicht in die Zeichnung aufgenommen. Das kupferne Calorimeter ruht auf einem dünnen, 3 Cm. hohen messingenen Dreifuss im inneren Cylinder; dieser ist 21 Cm.

[1]) Pogg. Ann. 1873, 148, 184 ff.

hoch und 20 Cm. breit und steht ebenfalls auf einem dünnen, 2 Cm. hohen Dreifuss aus Messing innerhalb des äusseren Messingcylinders, welcher 23 Cm. hoch und 24 Cm. weit ist. Die Luftschicht, welche den inneren Kupfercylinder umgiebt, wird 2,7 Cm., oben am Deckel 2 Cm., zwischen den beiden Messingcylindern ist sie 2 Cm. Die Cylinder sind oben mit einem dünnen Deckel von Messingblech verschlossen, welcher, wie der innere Deckel, aus zwei Theilen besteht, von welchen der eine den anderen bedeckt.

Die Cylinder sind polirt und werden sorgfältig blank gehalten; um sie vor Oxydation zu schützen, sind sie gefirnisst.

Das Thermometer. Das benutzte Quecksilberthermometer war ein Normalthermometer, wo jeder Grad eine Länge von 0,4 Cm. hat und in 10 Thle. eingetheilt ist, der Quecksilberbehälter ist cylindrisch, der Durchmesser 5 Mm., die Länge 20 Mm. Ich habe es vor den Versuchen sorgfältig geprüft, da die Genauigkeit der Resultate völlig davon abhing.

Mit Hülfe eines vorzüglichen Kathetometers mit Fernrohr, dessen Objectiv 30 Cm. Focus hat und mit Fadenkreuz versehen ist, habe ich zuerst die Genauigkeit der Thermometerscala für 0—100° mit 5° zwischen jeder Messung, dann von 10—30° durch Ablesen mit Nonius für jeden einzelnen Grad sorgfältig untersucht, und endlich habe ich mit Hülfe einer Mikrometerschraube, welche auf dem Kathetometer angebracht ist, und bei der die Höhe des Schraubenganges $^1/_2$ Mm. entspricht, Zehntel von jedem Grade zwischen 15° und 20° gemessen. Diese Messungen zeigten mir, dass die Scala mit Hülfe einer Theilungsmaschine von noch grösserer Genauigkeit als die des Kathetometers eingetheilt war, denn die Abweichung der Masse zwischen den einzelnen Theilen ist unmerklich; die vom Millimetermaasse ist so gering, dass der Fehler, welcher hierdurch stattfinden kann, innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt.

In schmelzendem Eise geprüft, zeigt das Thermometer + 0,4° und hat bei einem Drucke von 760 Mm. einen Kochpunkt von 100,6°; dies ist ganz gewiss ein Fehler; denn

dadurch wird jeder einzelne Grad um 0,002 zu klein. Ich werde später erwähnen, dass ich bei meinen Beobachtungen diesen kleinen Fehler nicht zu berücksichtigen brauche.

Endlich habe ich das Thermometer durch das Kalibriren des Glasrohres untersucht. Ein kleines Stück der Quecksilbersäule wurde losgestossen, und die Weite des Rohres wurde auf gewöhnliche Weise durch das Verschieben des Quecksilberfadens untersucht; auch diese Probe bestand das Thermometer völlig.

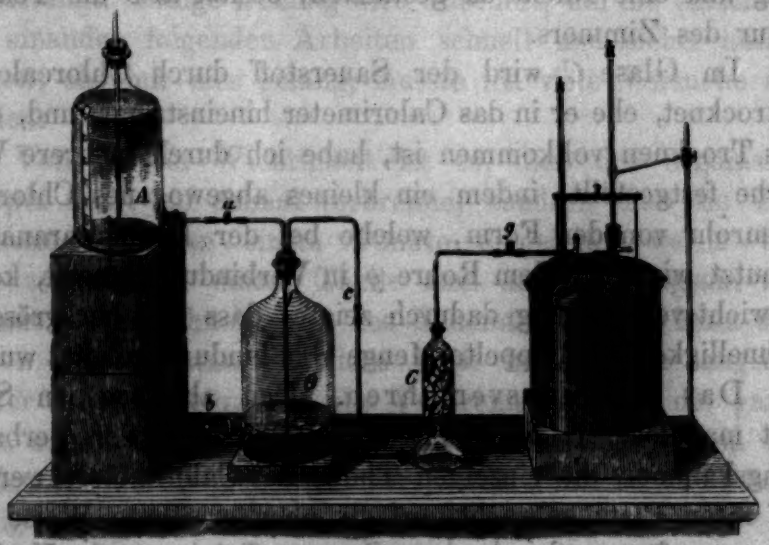


Fig. 2.

Das Gasometer und der Apparat für Zuführung des Sauerstoffs bestand aus zwei grossen gläsernen Flaschen, deren jede 6 Liter fasste; sie wurden so aufgestellt, wie es die Zeichnung (Fig. 2) erläutert.

Die Flasche *O* wird zuerst mit destillirtem Wasser gefüllt. Der Hahn *a* wird verschlossen, *b* geöffnet, und das Rohr *c* mit dem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt. Zur selben Zeit ist die Flasche *A* (eine sog. Mariotte'sche Flasche) mit ihrer Mündung unter den Hahn *b* gestellt, so dass das Wasser aus *O* in *A* zurückläuft. Die Verbindung zwischen den einzelnen Theilen geschieht durch gute Kautschukschläuche, und ich habe mich durch vorläufige Versuche überzeugt, dass die Länge des Rohres *f* der Schnelligkeit

angemessen war, womit der Sauerstoff in die Verbrennungskammer strömen sollte. Die benutzten gläsernen Röhren hatten 6 Mm. Durchmesser (im Lichten).

Der Sauerstoff, wie oben angegeben, dargestellt, wird in einem grösseren, 60 Liter fassenden Gasometer aufbewahrt und durch Waschen mit 30proc. Kalilauge gereinigt, ehe er in die Flasche *O* eintritt. Das grosse Gasometer ist im Arbeitslokal aufgestellt, und das Wasser, welches den Sauerstoff in die Flasche *O* hineinpresst, hat immer einen Tag und eine Nacht da gestanden, besitzt also die Temperatur des Zimmers.

Im Glase *C* wird der Sauerstoff durch Chlorcalcium getrocknet, ehe er in das Calorimeter hineinströmt, und, dass das Trocknen vollkommen ist, habe ich durch mehrere Versuche festgestellt, indem ein kleines abgewogenes Chlorcalciumrohr von der Form, welche bei der Elementaranalyse benutzt wird, mit dem Rohre *g* in Verbindung gesetzt, keine Gewichtsveränderung dadurch zeigte, dass mit der grössten Schnelligkeit die doppelte Menge Gas hindurchgeleitet wurde.

Das Versuchsverfahren. Den abgewogenen Stoff legt man lose in die kleine Platinschüssel in der Verbrennungskammer, die einzelnen Theile des Calorimeters werden auf ihren Platz gebracht, auf die oben erwähnte Weise zusammengefügt und mit dem Sauerstoff-Apparat in Verbindung gesetzt, worauf der Hahn *a* geöffnet wird. Das Wasser, welches die Verbrennungskammer umgiebt, ist abgewogen und auf eine Temperatur gebracht, die ungefähr ebenso viel unter der Temperatur der Luft liegt, als man annehmen kann, dass die Wärme am Schluss der Versuche darüber steigen wird. Das Wasser wird in das Calorimeter gebracht, mit dem Rührapparate, der senkrecht auf und nieder mit Hülfe eines Flaschenzuges bewegt werden kann, umgerührt, das Thermometer wird hineingesetzt, und die Temperatur vorläufig durch Kathetometer abgelesen. Der Hahn am Rohre *g* wird nun schwach geöffnet, in die Verbrennungskammer etwas Sauerstoff, ungefähr $^1/_2$ Liter, geleitet, wonach der Sauerstoffstrom unterbrochen wird. Nach dem Verlaufe von etwa zwei Minuten wird der Wärmegrad wieder

abgelesen und augenblicklich notirt, ein kleines Stück Holzkohle von einem Gewichte von $^1/_3$—$^1/_2$ Mgrm. wird bereit gehalten, durch eine kleine Weingeistlampe zum Glühen gebracht, darauf durch das —|förmige Rohr, dessen Pfropf schnell wieder aufgesetzt wird, in die Verbrennungskammer geworfen, und unmittelbar danach wird Sauerstoff eingelassen.

Dass die Verbrennung eingeleitet ist, wird durch den Spiegel über dem Calorimeter gesehen, und sie wird dann so gleichförmig in Gang gehalten, als der brennbare Körper es verlangt. Einige Uebung wird erfordert, um die einzelnen, auf einander folgenden Arbeiten schnell und sicher auszuführen; ehe mir dies gelang, musste ich viele Versuche anstellen.

Von grosser Wichtigkeit ist es, dass der organische Körper nicht auf einmal verbrenne, sondern dass die Verbrennung nur an einem Punkte eingeleitet werde und sich sodann von einem Theile zum anderen langsam verpflanze. Die Schnelligkeit des Sauerstoffstromes kann deswegen nicht constant, sondern muss im Anfange langsam, später stärker sein, und die Verbrennung wird die ganze Zeit am Spiegel beobachtet, was sehr leicht ist, da der Boden der Verbrennungskammer, wo die Platinschüssel steht, völlig erleuchtet wird.

Da die Hauptmenge der entwickelten Wärme sich dem Wasser in dem oberen Theile des Calorimeters mittheilt, so muss der Rührapparat die ganze Zeit in Bewegung gehalten werden, um einen Wärmeverlust zu verhindern.

Nach dem Verlaufe von ungefähr drei Minuten ist die Verbrennung beendet, man unterbricht den Sauerstoffstrom, und das Wasser wird gut umgerührt. Eine Minute danach wird das Thermometer abgelesen, das Wasser wieder umgerührt, und dieses wiederholt sich mit einem Zwischenraume von zwei Minuten, derart, dass das letzte Ablesen fünf Minuten nach dem Schlusse der Verbrennung unternommen wird.

Zwischen den beiden letzten Ablesungen war da selten ein Unterschied, und die Wärme in den einzelnen Theilen des Apparates muss zu der Zeit gleichmässig vertheilt worden sein.

Das Arbeitslokal war gegen Norden gelegen, und bei der Ausführung der Versuche beobachtete ich nur unwesentliche Veränderungen in der Temperatur der Luft zwischen den einzelnen Versuchen. Die Lufttemperatur wurde immer am Anfange jedes Versuchs an einem empfindlichen Thermometer abgelesen.

Berechnung der Versuche. Der Werth des Wassers im Calorimeter wird so berechnet:

Der Kupfercylinder mit Deckel u. der kleine Fuss wiegen	628	Grm.
Die Verbrennungskammer mit Deckel und Kühlrohr	900	„
Der Rührer u. der Theil der Stangen, der in's Wasser kommt	22	„
zusammen	1550	Grm.
welches, mit der spec. Wärme des Kupfers 0,095, multiplicirt, ein Aequivalent von Wasser giebt	147,25	Grm.
Die Platinschüssel wiegt 20,6 Grm., mit 0,032, der spec. Wärme des Platins, multiplicirt	0,65	„
	147,90	Grm.
Endlich das Thermometer mit Glas = 1 Grm. (das genaue Gewicht des Quecksilber kenne ich nicht, es ist gegen 15 Grm.). In Allem	148,90	Grm.

Die Menge von Wasser, welche nothwendig war, um das Calorimeter zu umgeben, betrug 1800 Grm., und um die Berechnung zu erleichtern, wog ich 1851,1 Grm. Wasser ab, wodurch die gesammte Wassermenge des Calorimeters = 2000 Grm. wurde. Die Oberfläche des Wassers ist dann $1^1/_2$ Cm. vom Deckel entfernt.

Bei der Verbrennung von 2 Grm. eines Körpers im Calorimeter giebt die gefundene Differenz der gemessenen Temperaturen gerade die Wärmeeinheiten an.

Die Berechnung ist damit abgeschlossen, und ich werde zeigen, dass die einzelnen Umstände, welche auf das endliche Resultat einwirken können, wenig Bedeutung haben.

Wegen der guten Isolirung des Calorimeters, wovon ich mich durch vorausgehende Messungen überzeugt habe, war ich völlig im Stande, das Wasser auf constanter Temperatur innerhalb des Zeitraumes, den jeder einzelne Versuch erforderte, zu erhalten; da die Versuche ausserdem mit Wasser

gemacht wurden, welches sich dem Wärmegrad der umgebenden Luft so viel näherte, dass die Anfangstemperatur immer eben so viel unter dem Wärmegrad der Luft lag, als die Schlusstemperatur über demselben, so kann, was die Wärmeausstrahlung und die Wärmeleitung betrifft, jede Correction unterbleiben.

Die Zeit eines einzelnen Versuchs, der Verbrennung und des Ablesens, umfasst ungefähr acht Minuten, und der Fehler beim Ablesen beträgt, wegen der Genauigkeit des Kathetometers, nicht über 0,005°.

Durch den Sauerstoffstrom, welcher in das Calorimeter eintritt, wird eine gewisse Wärmemenge zugeführt; da aber die Verbrennungsprodukte, deren Volum von dem des zugeführten Sauerstoffs nicht viel abweicht, aus dem Calorimeter mit einem Wärmegrad, welcher der Schlusstemperatur ähnlich ist, gehen, so wird die Zufuhr von Wärme durch die Menge Wärme, welche weggeführt wird, aufgehoben.

Eine bestimmte Wärmequelle ist die kleine Kohle, welche die Verbrennung einleitet. Sie wiegt gegen $^1/_2$ Mgrm., und, angenommen, dass sie im Calorimeter völlig verbrennt, wird der in diesem entwickelte Wärmegrad, wenn der Versuch auf die oben erwähnte Weise gemacht wird, um 0,002° vermehrt sein (die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu 8000 angenommen). Ein Fehler von so geringer Grösse kann aber nicht gemessen werden, und da jeder einzelne Grad des Thermometers um 0,002 zu klein war (für 4° ist die Wärmemenge demnach 0,008 zu niedrig), so bleibt noch ein Unterschied von 0,006° übrig. — Durch die Bewegung des Rührapparates wird nicht so viel Wärme mitgetheilt, dass sie beobachtet werden kann.

Es ist gesagt worden, dass bei den Versuchen von Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs auf die specifische Wärme des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen und auf die Wärme, womit die Verbrennungsprodukte entweichen, keine Rücksicht genommen ist[1]); wenn man aber eine vollständige Verbrennung

[1]) F. Fischer, Chem. Technol. der Brennstoffe, Dingl. polyt. Journ. **234**, 390.

auf die oben erwähnte Weise und eine völlige Abkühlung der Verbrennungsprodukte erreichen kann, so ist die Hauptbedingung der richtigen Beobachtung erfüllt, und das oben Angeführte kann auf keine merkbare Weise darauf einwirken.

Ehe ich die unten stehenden Versuche ausführen und das Calorimeter construiren konnte, musste ich die beste Methode der Verbrennung des Holzes untersuchen. Dies habe ich in einfachen gläsernen Geräthen ausgeführt, und ich habe die Methode wiederholt geändert. Es kam mir gleich als das Erspriesslichste vor, den brennbaren Körper über dem Sauerstoffstrom anzubringen, so dass der Sauerstoff von unten her zugeführt wurde, indem das Holz auf einem kleinen metallenen Netze, ganz wie in einem Ofen, lag. Die Versuche misslangen jedoch, obgleich sie mit dem Brennmaterial von verschiedener Grösse, mit Röhren von verschiedener Weite und mit einem Sauerstoffstrome von verschiedener Schnelligkeit angestellt wurden. Immer bildete sich reichlich Kohle, welche nicht verbrannte. Dasselbe Resultat erhielt ich, wenn ich den Sauerstoff von oben zuführte und das Verbrennungsgas unten ableitete. Die Verbrennung dauert hier einen Augenblick, und es bildet sich viel Kohle, welche nicht verbrennt.

In Dingler's polytechnischem Journal Bd. 234, S. 390 (auch Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 1694, und Zeitschr. f. analyt. Chem. 1880, S. 476) findet sich ein Apparat, nach der Construction F. Fischer's, beschrieben, durch welchen auf die letzt erwähnte Weise vollständige Verbrennung erzielt wurde. In diesen Apparat wurde Sauerstoff von oben her geleitet, und die Verbrennungsprodukte bewegten sich abwärts in einen schmalen Kühlraum und dann durch ein gerades Rohr oben aus dem Apparate. Die Verbrennungsprodukte wurden von Chlorcalcium und Kalilauge absorbirt, über glühendes Kupferoxyd und dann durch Chlorcalcium und Kalilauge geleitet, während der übrig gebliebene Sauerstoff in einen Gasometer aufgenommen, gemessen und wieder benutzt wurde.

Die Berechnung wurde nach den Zahlen von Favre und und Silbermann resp. für die Verbrennungswärme des

Kohlenstoffs, des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs ausgeführt, mit Berücksichtigung der Wärme, welche die Luftarten hatten, als sie aus dem Calorimeter entwichen.

Bis einige Versuche mit diesem Apparat ausgeführt vorliegen — bisher ist Nichts hiervon mitgetheilt worden — muss ich aussprechen, dass er meines Erachtens gar nicht angewendet werden kann.

Ein anderes Verfahren, welches zur Untersuchung der Verbrennungswärme fester Stoffe vorgeschlagen worden ist, beruht auf einer Verbrennung des Körpers mit chlorsaurem Kali und Braunstein und ist zuerst von Frankland, später von F. Stohmann[1]) beschrieben und von C. v. Rechenberg[2]) bei einer ausführlichen Untersuchung über die Verbrennungswärme von Kohlehydraten, organischen Säuren und mehreren festen Kohlenwasserstoffen angewandt worden. Auch diese Methode habe ich versucht; einzelne Versuche überzeugten mich aber schnell davon, dass ich auf diesem Wege kein Resultat erreichen könnte. So brauchbar dieses Verfahren auch in gewissen Fällen sein mag, so kann man doch eine Untersuchungsmethode nicht empfehlen, von welcher der Verfasser selbst sagt, dass man im glücklichsten Falle von zehn Versuchen fünf benutzen kann, die das Berechnen einer brauchbaren Durchschnittszahl zulassen.

Als Schlussresultat meiner unternommenen Versuche construirte ich das oben beschriebene Calorimeter; aber erst, als das kleine metallene Rohr, welches den Sauerstoff unmittelbar zum brennbaren Körper führte, zugefügt war, wurde eine vollständige Verbrennung erreicht. Eine ähnliche Construction hat Scheurer-Kestner[3]) zur Verbrennung von Kohlen angewandt.

Dass die Verbrennungskammer geräumig sein muss, so dass ein Ueberschuss an Sauerstoff da ist, war gleich einleuchtend; mit Ausnahme des kupfernen Rohres, welches den Sauerstoff zuführt und welches mit einer dünnen Schicht von

---

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 115.
[2]) Das. [2] 22, 2.
[3]) Bull. soc. d'encouragement 1868, S. 707.

Kupferoxyd überzogen wird, findet keine ähnliche Wirkung auf der Oberfläche des Kupfers statt.

Bezüglich der Entzündung des Stoffes habe ich die Idee von Favre u. Silbermann beibehalten, eine kleine glühende Kohle in das Calorimeter hinunterzuwerfen; ich habe mehrere Verfahren versucht, z. B. mit einem dünnen baumwollenen Faden oder mittelst Elektricität anzuzünden, ziehe aber das oben erwähnte vor, da es nie misslingt.

Endlich will ich bemerken, dass ich mir vorgenommen hatte, bei jedem einzelnen Versuche die Verbrennungsprodukte zur nämlichen Zeit aufzusammeln und diese zu wägen. Die Kohlensäure, welche sich bildete, musste dann mit der von der Elementaranalyse bekannten Kohlenmenge übereinstimmen.

Um dieses zu erzielen, habe ich viele Versuche unternommen und keine Mühe gescheut; es ist mir aber nicht gelungen. Im Laufe von drei Minuten ca. 3 Grm. Kohlensäure in Kalilauge aufzusammeln, die Verbrennung des Stoffes zu leiten und zur selben Zeit den Absorptionsapparat zu bedienen, ist eine schwierige Aufgabe. Wenn man eine Luftart hat, deren Verbrennungswärme bestimmt werden soll und welche unter einem constanten Drucke in den Verbrennungsraum eingeleitet werden kann, wird diese Aufgabe leichter; wenn sich aber der ganze brennbare Körper im Calorimeter befindet, werden die Schwierigkeiten grösser, und trotz der angewendeten Sorgfalt gelang es mir nicht, eine Verbrennung mit gleichzeitiger Absorption so zu leiten, dass sie vollkommen, und das Resultat richtig war.

Deswegen bin ich bei dem oben erwähnten Verfahren geblieben; giebt doch der Versuch selbst mehrere in die Augen fallende Umstände ab, welche zeigen, ob die Verbrennung vollständig sei oder nicht. Die Verbrennungsprodukte dürfen weder Farbe noch Geruch haben; mit anderen Worten, es darf kein Rauch entweichen; im Calorimeter darf am Schlusse des Versuchs nicht die geringste Menge von Kohle ausgeschieden sein, und endlich darf kein Kohlerest in der Platinschale sein. Dieses letztere wurde indessen nicht völlig erreicht; bei den Versuchen blieb fast immer eine ausser-

ordentlich dünne Kohlenschicht in der Schale, so dass diese durch Glühen ungefähr 1 Mgrm. an Gewicht verlor.

Versuche über die Verbrennungswärme der unten angegebenen Hölzer sind mit dem an der Luft getrockneten und geraspelten Holz von einer solchen Feinheit ausgeführt worden, welche Seite 387 mit a. bezeichnet ist, und die sich als die angemessenste Grösse bewährte. Man wird vielleicht dagegen einwenden, dass das bei 115° getrocknete Holz, womit Elementaranalysen ausgeführt worden sind, hätte benutzt werden sollen. Erstens aber ist es nicht angemessen, einen so hygroskopischen Stoff wie geraspeltes Holz abzuwägen, sodann wird harzhaltiges Holz durch das Trocknen einige seiner Bestandtheile ausschwitzen, welche sich auf das Glas festsetzen, und endlich wird dieselbe Menge Wärme, die zum Verdampfen der Feuchtigkeit im Stoffe nöthig ist, in dem Calorimeter selbst frei gemacht. Durch Versuche, mit Buchenholz (sowohl wasserfrei als in der Luft getrocknet) ausgeführt, überzeugte ich mich davon, dass das Resultat, für dieselbe Menge Trockenstoff berechnet, dasselbe blieb.

Gewöhnlich wurden 2 Grm. geraspelten Holzes mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ Mgrm. abgewogen — bei den leicht brennenden Stoffen, wie Tannen- und Fichtenholz, kann nur 1 Grm. des Stoffes angewendet werden — und gleichzeitig wurde eine Doppelbestimmung des Trockenstoffs auf gewöhnliche Weise durch Trocknen bei 115° ausgeführt.

Die Einzelnheiten bei den Versuchen finden sich in den nachfolgenden Tabellen; in diesen bezeichnet

T den Wärmegrad der Luft im Arbeitslokale,
t den beobachteten Wärmegrad vor der Verbrennung,
t' den beobachteten Wärmegrad nach der Verbrennung,
D den Unterschied der abgelesenen Temperaturen,
C die Wärmeeinheiten für 1 Grm. des gegebenen Stoffes.

Der Werth des Wassers im Calorimeter ist in allen Versuchen = 2000 Grm.

Tabellen über die Verbrennungswärme von:

Eichenholz.

Elementaranalyse Seite 396, Tabelle I. Eiche 2a.
2 Grm. Stoff.

T	t	t'	D	C
17,1	15,180	19,175	3,995	3995
17,2	16,090	20,075	3,985	3985
17,2	16,305	20,280	3,975	3975
17,4	15,095	19,105	4,010	4010
17,4	16,245	20,230	3,985	3985

Berechnete Durchschnittszahl aus 5 Versuchen: 3990.
Das Holz enthält 13,30 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4620 Cal.

Esche.

Elementaranalyse Seite 396, Tab. II. Esche 3a.
2 Grm. Stoff.

T	t	t'	D	C
17,5	15,180	19,240	4,110	4110
17,5	15,630	19,795	4,165	4165
17,6	14,805	18,995	4,190	4190
17,6	15,325	19,465	4,140	4140
17,3	15,705	19,820	4,115	4115

Durchschnittliche Zahl, berechnet aus 5 Versuchen: 4155.
Das Holz enthält 11,80 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4711 Cal.

Hagebuche.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. III. Hagebuche 5a.
2 Grm. Stoff.

T	t	t'	D	C
18,1	16,895	21,080	4,185	4185
18,1	16,225	20,365	4,140	4140
18,3	16,405	20,530	4,125	4125
18,4	16,545	20,715	4,170	4170
18,3	16,520	20,705	4,185	4185

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4161.
Das Holz enthält 12,02 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4728 Cal.

Buche, 130jährig.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. IV. Buche 11.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
17,2	14,715	18,895	4,180	4180
17,3	15,390	19,565	4,175	4175
17,7	14,900	19,090	4,190	4190
17,7	14,675	18,825	4,150	4150
17,4	14,450	18,605	4,155	4155
17,7	14,990	19,150	4,160	4160

Durchschnittliche Zahl aus 6 Versuchen berechnet: 4168.
Das Holz enthält 12,95 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4785 Cal.

Buche, 60jährig.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. IV. Buche 9.
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
17,1	15,040	19,135	4,095	4095
17,4	15,045	19,155	4,110	4110
17,3	15,510	19,595	4,085	4085
17,7	15,315	19,430	4,115	4115
17,8	15,790	19,890	4,100	4100

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4101.
Das Holz enthält 13,95 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4766 Cal.

Buche, ca. 100jährig.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. IV. Buche 12:
2 Grm. Stoff.

T	*t*	*t'*	*D*	*C*
18,5	15,620	19,740	4,120	4120
18,9	16,835	20,920	4,085	4085
19,0	17,520	21,655	4,135	4135
19,0	17,170	21,285	4,115	4115
19,0	17,710	21,825	4,115	4115

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4114.
Das Holz enthält 13,75 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4770 Cal.

Birke.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. V, No. 13.
2 Grm. Stoff.

T	t	t'	D	C
17,2	16,105	20,325	4,220	4220
17,4	16,090	20,260	4,170	4170
17,7	15,820	20,025	4,205	4205
18,1	16,465	20,680	4,215	4215
17,9	16,705	20,930	4,225	4225

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4207.
Das Holz enthält 11,83 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 4771 Cal.

Tanne.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. V, No. 14.
1 Grm. Stoff.

T	t	t'	D	C
18,1	17,745	19,920	2,175	4350
18,2	16,710	18,935	2,225	4450
18,2	17,155	19,350	2,195	4390
18,1	16,415	18,640	2,225	4450
18,2	16,925	19,160	2,235	4470

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4422.
Das Holz enthält 12,17 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 5035 Cal.

Fichte.

Elementaranalyse Seite 397, Tab. V, No. 15.
1 Grm. Stoff.

T	t	t'	D	C
18,4	16,610	18,835	2,225	4450
18,6	16,920	19,145	2,225	4450
18,2	16,620	19,940	2,320	4640
18,2	16,930	19,140	2,210	4420
18,1	17,380	19,610	2,230	4460

Durchschnittliche Zahl aus 5 Versuchen berechnet: 4485.
Das Holz enthält 11,80 % Wasser.
Die Verbrennungswärme des Trockenstoffs: 5085 Cal.

Von den zwei letzterwähnten Hölzern habe ich sechs Versuche mit der doppelten Menge (2 Grm.) ausgeführt, und von diesen stimmen zwei mit den oben erwähnten überein. Bei Stoffen, welche so leicht verbrennen, ist der Verbrennungsraum zu klein, und der Sauerstoff kann nicht schnell genug zugeführt werden; Kohle scheidet sich an der Wand des Gefässes ab, und die Verbrennung selbst erscheint durch den Spiegel unvollkommen, mit einer russigen Flamme.

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass man in keinem Falle die Verbrennungswärme aus der Elementaranalyse berechnen kann, wie es von Dulong behauptet wurde, da sie beim Versuche immer grösser ist.

Die Formel Dulong's für die Berechnung der Wärmefähigkeit eines Brennstoffs beruht auf der Annahme, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung gefunden werde, wenn man die Verbrennungswärme ihrer einzelnen Bestandtheile addirt, indem man so viel Wasserstoff davon abzieht, als mit dem Sauerstoff des Brennstoffs gerade Wasser bilden würde.

Bezüglich der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe Aethylen und Acetylen hat schon J. Thomsen[1]) dargethan, dass eine Wärmeentwickelung neben der berechneten Verbrennungswärme stattfinde, und i. J. 1880 hat er ferner den von Favre und Silbermann aufgestellten Satz bestätigt, dass die Verbrennungswärme der homologen Kohlenwasserstoffe um eine constante Grösse für jedes CH_2 wachse.

Als einen Versuch, die Verbrennungswärme nach der Elementaranalyse zu berechnen, will ich doch zwei Beispiele aufstellen:

a. Buchenholz No. 11 enthält bei 115° getrocknet, folgende Bestandtheile:

Kohlenstoff	49,03
Wasserstoff	6,06
Stickstoff	0,11
Asche	0,44
Sauerstoff	44,36
	100,00

Die Verbrennungswärme ist Seite 413 zu 4785 Cal. bestimmt.

[1]) Pogg. Ann. 148, 392.

α. Nach der Formel Dulong's berechnet, war der Gehalt brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	49,03 %
Wasserstoff	0,52 „

Wenn die Verbrennungsmenge des Kohlenstoffs zu 8080 Cal. (nach Favre und Silbermann), und des Wasserstoffs zu 34180 Cal. (nach J. Thomsen) angenommen werden, so ist die berechnete Verbrennungswärme = 4139 Cal.

β. Will man im Gegentheil annehmen, dass der Kohlenstoff mit der dagewesenen Menge des Sauerstoffs vollständig zu Kohlensäure, und dass der Wasserstoff als freier Wasserstoff mit dem zugeführten Sauerstoff verbrenne, erhält man an brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	32,08 %
Wasserstoff	6,06 „

und, wenn man mit den oben erwähnten Zahlen berechnet, erhält man das Resultat 4663 Cal. — Man erkennt, dass beide Zahlen kleiner sind als die gefundene.

b. Tanne No. 14 enthält bei 115° getrocknet, folgende Bestandtheile:

Kohlenstoff	50,36
Wasserstoff	5,92
Stickstoff	0,05
Sauerstoff	43,39
Asche	0,28
	100,00

Die Verbrennungswärme ist zu 5035 Cal. bestimmt (s. S. 414).

Wenn man die Wärmefähigkeit nach der Formel *α* berechnet, so findet man an brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	50,36 %
Wasserstoff	0,50 „

die Verbrennungswärme zu 4240 Cal.,

und nach der Formel *β* findet man an brennbarer Substanz:

Kohlenstoff	34,09 %
Wasserstoff	5,92 „

die Verbrennungswärme zu 4778 Cal.

Ich glaube durch die gegenwärtige Arbeit dargethan zu haben, dass sich bei der Verbrennung des Holzes eine grössere Menge Wärme, als die nach

der Elementaranalyse, der Formel Dulong's zufolge, berechnete Verbrennungswärme, entwickelt, und dass ähnliche Verhältnisse, wie bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, sich für die Stoffe geltend machen, welche die Hauptmasse des Holzes bilden.

Diese Beobachtung habe ich ferner bestätigt gefunden, indem ich an diese Untersuchungen die Bestimmung der Verbrennungswärme für reine Cellulose, wozu gereinigte Baumwolle angewendet wird, und für Kohle, aus Baumwolle erzeugt, angeschlossen habe.

Die Baumwolle wurde zuerst sorgfältig durch Kochen mit verdünnter Natronlauge gereinigt, blieb dann 24 Stunden lang mit schwacher Salzsäure stehen, wurde vollständig mit Wasser ausgewaschen, mit Weingeist, Aether, wieder mit Weingeist und anhaltend mit Wasser gewaschen, an der Luft und dann bei 115° getrocknet.

Sie zeigte nach dieser Behandlung alle Eigenschaften, welche von reiner Cellulose gefordert werden, wurde leicht und ohne Farbe in starker Schwefelsäure aufgelöst; 10 Grm., im Platintiegel vorsichtig verbrannt, gaben eine nicht zu wägende Spur von Asche.

Bei der Elementaranalyse gaben:

a. 0,595 Grm. Baumwolle, 0,331 Grm. Wasser, 0,968 Grm. Kohlensäure.
b. 0,628 „ „ 0,347 „ „ 1,018 „ „

Gefunden.			Berechnet.	
Kohlenstoff.	Wasserstoff.		Kohlenstoff	44,44
a. 44,37 %	6,18 %		Wasserstoff	6,17
b. 44,32 „	6,14 „			
		nach der Formel für reine Cellulose $n(C_6H_{10}O_5)$.		

Für die calorimetrischen Versuche wog ich in verschlossenem Gefässe etwa 2 Grm. Baumwolle, zu constantem Gewichte bei 115° getrocknet und in einem kleinen Exsiccator abgekühlt, hielt das Calorimeter bereit, that dann schnell die Baumwolle in die Platinschale und setzte den Apparat zusammen.

Die zwei ersten Versuche misslangen, indem ich die Verbrennung wie bei den Hölzern unternahm; es trat eine

kleine Detonation ein, als der Sauerstoff zugeleitet wurde, wie es auch von Favre und Silbermann[1]) bei der Verbrennung von Kohlen beobachtet worden ist. Es war Kohle gebildet, welche schwierig verbrannte.

Die Methode wurde dann für die unten erwähnten Versuche so geändert, dass in das Calorimeter zuerst ein wenig Sauerstoff eingeführt wurde, und nach der Anzündung und schnellen Zuströmung von Sauerstoff geschah die Verbrennung überaus ruhig und vollständig.

Versuche über die Verbrennungswärme der Cellulose.

Angewandter Stoff in Grm.	T	t	t'	D	C	Wärmeeinheiten für 1 Grm.
2,022	18,2	15,840	20,045	4,205	8410	4159
2,033	18,0	14,705	18,925	4,220	8440	4152
2,242	18,2	16,200	20,850	4,650	9300	4148
2,067	18,0	16,975	21,275	4,300	8600	4160

Die Mittelzahl dieser vier Versuche giebt den Werth: 4155 Cal.

C. v. Rechenberg[2]) hat 4452 Cal., auf 1 Grm. reiner Cellulose berechnet, gefunden; die Verbrennung aber wird als schwierig angegeben, liess sich nur mit Cellulose ausführen, die aus einer ammoniakalischen Kupferlösung abgeschieden, ausgewaschen, getrocknet und mit Rohrzucker gemischt war.

Berthelot giebt als Verbrennungswärme für Cellulose 671 Cal. für 1 Mol. an; für 1 Grm. berechnet finden sich 4142 Cal.; diese Zahl ist aus der Wärmeentwicklung durch die Explosion der Schiessbaumwolle gefunden, und sie nähert sich sehr der von mir gefundenen Zahl.

Die Untersuchung der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist auch mit der Kohle ausgeführt,

[1]) Ann. chim. phys. [3] 34, 409.
[2]) Dies. Journ. [2] 22, 24.

welche aus der oben erwähnten gereinigten Baumwolle erzeugt war.

Ich habe versucht, Kohle aus reinem Zucker im Calorimeter zu verbrennen, habe aber nur eine unvollkommene Verbrennung erhalten; Favre und Silbermann erwähnen auch, dass solche Kohle, für welche sie zwei Bestimmungen ausgeführt haben, sehr schwierig zu verbrennen sei; die Verbrennung gelang nur dadurch, dass sie eine Schicht Holzkohle hinzufügten.

Die Baumwollenkohle wurde auf folgende Weise bereitet: ungefähr 5 Grm. getrocknete Baumwolle wurden fest gerollt, nach und nach über einer Gasflamme in einem geräumigen Platintiegel erhitzt, dieser mit einem Deckel lose geschlossen; wenn sich keine Gase mehr entwickelten, wurde die Wärme bis zur Glühhitze gesteigert. Die Temperatur war im Anfange so niedrig, dass die gebildeten Gase sich nicht entzündeten. Auf dem Deckel setzte sich eine dünne Schicht von Glanzkohle ab, die, wenn das Verkohlen zu Ende war, abgeklopft und entfernt wurde. Die Kohle war leicht, von derselben Form als die angewendete Baumwolle, und von mattem, schwarzem Aussehen; unter dem Mikroskope gesehen, hatten die einzelnen Zellen noch ihre organische Structur bewahrt. Die Kohle wurde dann wieder $^1/_4$ Stunde lang in einem verschlossenen Platintiegel bei einer Temperatur von ungefähr dem Schmelzpunkt des Silbers erhitzt, wonach der Tiegel so schnell wie möglich in dem Exsiccator abgekühlt wurde.

Bei der Wägung, welche 20—30 Minuten später unternommen wurde, wurde gleichzeitig das Calorimeter bereit gehalten; der kleine Kohlenklumpen wurde mit einer Zange schnell aus dem Tiegel genommen und auf seinen Platz in die Verbrennungskammer gebracht. Die Entzündung geschah mit Leichtigkeit, und die Verbrennung war ruhig und vollkommen.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der einzelnen Versuche über die Verbrennungswärme solcher

Nummer des Versuchs.	Angewendet. Stoff in Grm.	T	t	t'	D	C	Temper. der Luft, welche aus dem Calorim. ging.	Wärmeeinheiten für 1 Grm.
1	0,804	19,1	17,125	20,355	3,230	6460	20,8	8034
2	0,918	20,6	17,760	21,445	3,685	7370	21,6	8028
3	1,130	20,8	17,355	21,895	4,540	9080	21,4	8035
4	0,6075	20,5	17,415	19,855	2,440	4880	20,4	8033
5	0,570	18,4	15,500	17,790	2,290	4580	19,1	8035
6	0,960	19,2	15,520	19,375	3,855	7710	19,2	8032

Aus diesen sechs Versuchen wird der mittlere Werth zu 8033 Cal. berechnet, eine Zahl, die etwas niedriger ist, als die von Favre und Silbermann für Holzkohle gefundene.

Die Kohle ist nach den Regeln für Elementaranalysen durch Verbrennung mit Kupferoxyd in Sauerstoff auf folgende Weise analysirt:

Von den einzelnen Kohlenproben, welche durch Erhitzen im Platintiegel gebildet, waren Proben genommen, die vermischt wurden, und von dieser Durchschnittsprobe wurde so viel wie möglich in das Platinschiffchen gepresst. Dieses wurde darauf mit seinem Inhalte ungefähr 20 Minuten in einem verschlossenen Platintiegel geglüht und nach der Abkühlung im Exsiccator in einem verschlossenen Glasrohre abgewogen.

a. 0,146 Grm. Baumwollenkohle gaben 0,0205 Grm. Wasser und 0,519 Grm. Kohlensäure.

b. 0,241 Grm. Baumwollenkohle gaben 0,028 Grm. Wasser und 0,853 Grm. Kohlensäure.

Zufolge dieses enthalten:

a. 96,9 % Kohlen, 1,5 % Wasserstoff
b. 96,7 „ „ 1,3 „ „

Ich kann deswegen diese Baumwollenkohle als chemisch reine Kohle nicht betrachten, sondern muss sie als wasserstoffhaltig ansehen; auch ist es möglich, dass die Kohle welche sehr hygroskopisch ist, eine Spur von Feuchtigkeit

in dem Augenblicke aufnimmt, wo sie aus dem Tiegel genommen und in das Glasrohr geführt wird.

Selbst aber, wenn ich annehmen will, dass die Kohle etwas Wasser enthalten hat, so dass dieses 3 pCt. der analysirten Kohle ausmache, so findet sich doch die Wasserstoffmenge bedeutend grösser, und dadurch erkläre ich mir die hohen Zahlen, welche ich für die Verbrennungswärme der Kohle gefunden habe.

Bei den Versuchen über die Verbrennungswärme der Kohle habe ich gleichzeitig versucht, die Verbrennungsprodukte aufzusammeln und diese zu wägen. Die Kohle verbrannte nämlich langsamer als irgend einer der früher erwähnten Stoffe, so dass eine Absorption sich ausführen liess, wie es bei den ähnlichen Versuchen von Favre und Silbermann geschehen war. Hierzu sind verschiedene Absorptionsapparate benutzt worden. Die Zeit, welche zu einem einzelnen Versuche gehört, beträgt kaum 5 Minuten, und ein so ein einfacher Apparat wie der, welchen Favre und Silbermann benutzt hatten, erschien ganz und gar unzulänglich. — Kohlenoxyd wurde in erkennbarer Menge gebildet.

Meine Zeit erlaubte mir nicht, auf diese Untersuchungen näher einzugehen; ich theile die Resultate so mit, wie sie gefunden sind. Ich nehme an, dass diese Angaben einiges Interesse verdienen; denn die für die Verbrennungswärme der Kohle von Favre und Silbermann gefundene Zahl wird vielleicht einer Correction bedürfen, um so viel mehr, als Jul. Thomsen bewiesen hat, dass die Verbrennungswärme des Wasserstoffs eine andere ist als die, welche von den oben genannten Forschern angegeben worden ist.

Proben von Torf habe ich auch im Calorimeter verbrannt, und ich hatte gehofft, meine Beobachtungen auf dieses, unserem Lande so wichtige Brennmaterial ausdehnen zu können. — Bei Verbrennung von Torf in Sauerstoff, welcher gegen 1,5 % Stickstoff enthält, nahm ich wahr, dass die Verbrennungsprodukte eine merkliche Menge Salpetersäure enthielten.

Kopenhagen, Juli 1883.

Ueber Trichlorchinonchlorimid, Tri- und Tetrachlorchinon;

von

M. Andresen.

Eine frühere Untersuchung „über das Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen", welche ich mit R. Schmitt gemeinschaftlich ausführte[1]), hatte ergeben, dass Trichlorchinon und Trichlorchinonchlorimid gegen primäre aromatische Amine insofern ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, als in beiden Fällen Dichlorchinondianilid gebildet wird. Nach den Mittheilungen von G. Schultz[2]) und von Knapp führt aber die Einwirkung von Trichlorchinon auf Anilin zu einem Monochlorchinondianilid. Es gab mir dieses abweichende Resultat Veranlassung, auch noch das Dichlorchinondianilid aus Tetrachlorchinon und Anilin darzustellen und den Vergleich der drei Anilide möglichst genau durchzuführen.

a. Trichlorchinon und Anilin.

Das für die Reaction verwendete Anilin war durch wiederholtes Fractioniren gereinigt und besass alsdann den Siedepunkt 182°. Das Trichlorchinon war aus Trichlorparaamidophenol mittelst unterbromigsauren Natriums in der Weise dargestellt, dass letzteres zu der ziemlich verdünnten Lösung des salzsauren Trichloramidophenols tropfenweise zugesetzt wurde, bis kein Trichlorchinon mehr ausfiel und die Flüssigkeit, in welcher dasselbe in grossen Flocken schwebte, eine rein gelbe Farbe besass.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol hat das so dargestellte Trichlorchinon den Schmelzpunkt 163°. Dasselbe bildet goldgelbe Tafeln und lieferte bei der Chlorbestimmung folgende Zahlen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **24**, 426.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **210**, 181.

0,4565 Grm. Subst. gaben 0,9309 Grm. AgCl, mithin 50,4 % Cl, berechnet 50,3 % Cl.

Die Reaction spielt sich quantitativ ab nach folgender Gleichung:

$$C_6\begin{cases}Cl_2\\H\\NH_2HCl\\OH\end{cases} + 2Br + H_2O = C_6\begin{cases}Cl_2\\H\\O\\O\end{cases} + H_4NCl + 2BrH.$$

Die Bestimmung der Ausbeute ergab 93 % Trichlorchinon. Ohne Zweifel ist diese Reaction am geeignetsten, ganz reines Trichlorchinon darzustellen.

Nachdem ich von der Reinheit sowohl des Anilins wie des Trichlorchinons überzeugt war, liess ich dieselben in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. In Uebereinstimmung mit den früheren Mittheilungen habe ich gefunden, dass die Reaction durch folgende Gleichung zu interpretiren ist:

$$2\,C_6\begin{cases}Cl_2\\H\\O\\O\end{cases} + 3\,C_6H_5NH_2 = C_6\begin{cases}Cl_2\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\\O\\O\end{cases} + C_6\begin{cases}Cl_2\\H\\OH\\OH\end{cases} + C_6H_5NH_2HCl.$$

Ein Chloratom und das Wasserstoffatom eines Moleküls Trichlorchinon werden durch die beiden Anilide: $NH(C_6H_5)$ vertreten, während gleichzeitig ein weiteres Molekül Trichlorchinon zu seiner Hydroverbindung reducirt wird.

Giesst man gemäss obiger Gleichung das Anilin zu der Lösung des Trichlorchinons in Alkohol, so fallen aus der braungefärbten Lösung alsbald die schillernden, eigenthümlich an- und übereinander gruppirten Blättchen des Dichlorchinondianilids aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol stellt das Produkt mit blauem Glanze schillernde, scharf ausgebildete Tafeln dar. Die Chinonanilide sind äusserst schwer verbrennlich. Ich wählte deshalb das Verbrennungsrohr länger wie gewöhnlich, bewirkte die Verbrennung mit chromsaurem Blei und leitete, um ganz sicher

zu gehen, am Schluss jeder Verbrennung Sauerstoff durch den Apparat.

Analysen:

1) 0,1664 Grm. Substanz lieferten 0,3763 Grm. CO_2 und 0,0655 Grm. H_2O, entsprechend 61,6 % C und 4,4 % H.

2) 0,2253 Grm. Substanz lieferten 0,5115 Grm. CO_2 und 0,0793 Grm. H_2O, entsprechend 61,8 % CO_2 und 3,9 % H.

Theorie.	Versuch.	
60,2 % C	C = 61,6	61,8
3,3 „ H	H = 4,4	3,9

Die erhaltenen Zahlen weichen nicht unerheblich von der Zusammensetzung des Dichlorchinondianilids ab. Ich versuchte daher eine weitere Reinigung des Anilids zu erzielen durch Ueberführung desselben in die von G. Schultz und Knapp zuerst dargestellte Hydroverbindung. Die Reduction gelingt sehr leicht. Das Dichlorhydrochinondianilid stellt weisse, seideglänzende Blättchen dar, ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Seine Reinigung bietet Schwierigkeiten. Ich schied daher aus der alkoholischen Lösung des Hydroanilids durch Zusatz von Eisenchlorid das Dichlorchinondianilid wieder ab, reinigte letzteres durch Umkrystallisiren aus Benzol und analysirte dasselbe.

1) 0,1105 Grm. Substanz ergaben 0,2475 Grm. CO_2 und 0,0370 Grm. H_2O, entsprechend 61,1 % C und 3,7 % H.

2) 0,1886 Grm. Substanz ergaben 0,1535 Grm. AgCl, entsprech. 20,1 % Cl.

Berechnet.	Gefunden.
C = 60,2 %	61,1
H = 3,3 „	3,7
Cl = 19,8 „	20,1

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Dichlorchinondianilids wurden eingedampft. Es resultirte hierbei eine strahlig angeordnete Krystallmasse, welche von einem Oel, das sich später als Anilin erwies, durchtränkt war. Die Krystallisation wurde mit kaltem Wasser ausgezogen. Der Auszug enthält neben geringen Mengen von Trichlorhydrochinon hauptsächlich salzsaures Anilin. Das vom Wasser nicht Aufgenommene bestand, abgesehen von geringen Mengen Anilin und Spuren von Dichlorchinon-

dianilid aus Trichlorhydrochinon. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellte letzteres centimeterlange, seideglänzende Nadeln dar. Die wässrige Lösung desselben gab auf Zusatz von Eisenchlorid reines Trichlorchinon, dessen Schmelzpunkt bei 163° gefunden wurde.

Um den quantitativen Verlauf der Reaction zu bestätigen, wurden 0,72 Grm. Trichlorchinon mit einer genügenden Menge Anilin umgesetzt. Ich erhielt 0,673 Grm. Dichlorchinondianilid, entsprechend 0,396 Grm. Trichlorchinon. Das aus der Mutterlauge wiedergewonnene Trichlorhydrochinon wurde zu Trichlorchinon oxydirt und als solches gewogen. Die Menge des letzteren betrug 0,302 Grm.

Nach der Interpretation von G. Schultz und von Knapp wirken bei der Reaction zwei Moleküle Anilin auf ein Molekül Trichlorchinon. Hält man dieses Verhältniss ein, so ändert das den Verlauf der Reaction nicht und das überschüssige Anilin lässt sich unverändert zurückgewinnen.

b. Tetrachlorchinon und Anilin.

Die Reaction wurde aus zwei Gründen studirt. Einmal wollte ich die bereits erkannte Identität des Chloranilanilids mit dem Anilid aus Trichlorchinon bestätigen, dann aber war es mir darum zu thun, jene Angaben zu prüfen, nach welchen durch Einwirkung von Tetrachlorchinon auf Anilin Tetrachlorhydrochinon entsteht.

Das erforderliche Tetrachlorhydrochinon wurde erhalten nach der früher beschriebenen Methode[1]) der Einwirkung von conc. Salzsäure auf Trichlorchinon und Oxydation des hierbei gebildeten Tetrachlorhydrochinons. Es hat sich gezeigt, dass es schwer ist, die Reaction zu Ende zu führen, wenn die Siedetemperatur der conc. Salzsäure nicht überschritten wird. Ich erhitzte zur Bereitung des Tetrachlorchinons 5 Grm. Trichlorchinon, von dessen Reinheit die obige Chlorbestimmung Zeugniss ablegt, mit 100 Ccm. rauchender Salzsäure 12 Stunden auf 130°. Das erhaltene blendend weisse Produkt wurde abfiltrirt und mit starker

[1]) Dies. Journ. [2] **28**, 436.

Salpetersäure oxydirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab die Chlorbestimmung:

Aus 0,2936 Grm. Substanz erhalten 0,6848 Grm. AgCl, entsprechend 57,70 % Cl. Verlangt: 57,72 % Cl.

1,0426 Grm. dieses Tetrachlorchinons wurden in kochendem Alkohol gelöst, und mit 1,6 Grm. Anilin (= 4 Mol.) versetzt. Von dem Dichlorchinondianilid erhielt ich 1,46 Grm., während 1,52 Grm. berechnet werden, wenn die Reaction sich abspielt gemäss der Gleichung:

$$C_6\begin{cases}Cl_4\\O\\O\end{cases} + 4C_6H_5NH_2 = C_6\begin{cases}Cl_2\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\\O\\O\end{cases} + 2C_6H_5NH_2HCl$$

Die Verbrennung des aus Benzol gereinigten Anilids ergab:

0,1691 Grm. Substanz lieferten 0,3748 Grm. CO_2 und 0,0554 Grm. H_2O, entsprechend 60,45 % C und 3,6 % H. Berechnet: 60,2 % C und 3,3 % H.

Die alkoholische Mutterlauge wurde wiederum eingedampft und der Rückstand, welcher schwach bräunliche Farbe besass, mit heissem Wasser extrahirt. Eisenchlorid gab in dem Auszug eine geringe Fällung von Tetrachlorchinon. Das Gewicht desselben betrug 0,0315 Grm.

Es ist bemerkenswerth, dass bei den Analysen des Dichlorchinondianilids stets zu viel Kohlenstoff gefunden wird, während es doch eher in der Natur der Elementaranalyse liegt, zu wenig Kohlenstoff zu liefern. Diese Erscheinung würde eine Erklärung finden, wenn man eine gegenseitige Bindung der Stickstoffatome im Anilid gemäss der Formel

$$C_6\begin{cases}Cl_2\\N-C_6H_5\\N-C_6H_5\\O\\O\end{cases}$$

annimmt. Eine solche Verbindung enthält: 60,5 % C, und damit würde sich auch das Auftreten von Tetrachlorhydrochinon bei seiner Bildung aus Tetrachlor-

chinonerklären. Für diese Formel spricht ferner der Umstand, dass eine Nitrosoverbindung aus dem Anilid nicht erhalten werden konnte. Auf Vertretbarkeit der fraglichen Amidwasserstoffe durch andere Radicale habe ich das Anilid noch nicht untersucht.

Ein verschiedenartiges Verhalten zwischen dem aus Trichlorchinon und dem aus Tetrachlorchinon erhaltenen Anilid konnte in keiner Weise constatirt werden. Gemeinschaftlich sind beiden die folgenden Eigenschaften:

1) Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Benzol.
2) Aus Benzol umkrystallisirt, werden beide in rechteckigen, metallisch glänzenden, gelbbraunen Tafeln erhalten.
3) Aus Anilin, welches dieselben sehr leicht in der Wärme und zwar unverändert löst, krystallisiren beide in genau gleichen Formen.
4) Beide lösen sich in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.
5) Sie zeigen gleiches Verhalten beim Erhitzen für sich; beide schmelzen sehr hoch (zwischen 285° und 290°), sublimiren in braunen Nadeln und erstarren beim Erkalten der geschmolzenen Masse in grossen blättrigen Krystallen.
6) Gegen Salzsäure sind sie beständig; von Natronhydrat werden sie ziemlich leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, wobei Anilin abgespalten wird.

C. Trichlorchinonchlorimid und Anilin.

Die früheren Angaben über die Einwirkung des Trichlorchinonchlorimids auf Anilin bedürfen der Vervollständigung, indem sich herausgestellt hat, dass das Dichlorchinondianilid nicht das einzige Produkt der Reaction ist, sobald man mit einem Ueberschuss von Anilin arbeitet.

Es ist mir auf diese Weise gelungen, eine höchst interessante Verbindung zu isoliren, deren Darstellung und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen. Bemerkt sei noch, dass vergleichende Versuche auch zur Annahme

der Identität zwischen dem Anilid aus Trichlorchinonchlorimid und demjenigen aus Tri- und Tetrachlorchinon geführt haben.

Monochlordianilidophenylchinonimid.

Dieser Körper entsteht in grösserer Menge neben Dichlorchinondianilid, wenn 5 Mol. Anilin auf 1 Mol. Trichlorchinonchlorimid zur Einwirkung gelangen. In der früheren Mittheilung über diesen Gegenstand war die Reaction durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$C_6\begin{cases}Cl_2\\H\\NCl\\O\end{cases} + 3C_6H_5NH_2 + H_2O = C_6\begin{cases}Cl_2\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\\N\begin{cases}C_6H_5\\H\end{cases}\\O\\O\end{cases} + C_6H_5NH_2HCl + H_4NCl.$$

Sie vollzieht sich in der That wesentlich im Sinne dieser Gleichung, wenn die Verhältnisse entsprechend gewählt werden, obwohl stets geringe Mengen des Monochlordianilidophenylchinonimids dabei entstehen.

Giesst man zu der bei etwa 60° gesättigten Lösung des Trichlorchinonchlorimids in Alkohol die 5 Mol. entsprechende Menge Anilin, so tritt momentan eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit ein, und das in Alkohol schwer lösliche Dichlorchinondianilid scheidet sich ab. Nach mehrstündigem Stehen ist die Flüssigkeit vollständig erstarrt. Der erhaltene Krystallbrei ist ein Gemenge von Dichlorchinondianilid und dem neuen Körper. Ihre Trennung kann ziemlich scharf durch Alkohol bewirkt werden; in heissem Alkohol ist die neue Verbindung ziemlich leicht löslich. Beim Erkalten der Lösung, welche von dem Dichlorchinondianilid nur sehr geringe Mengen enthält, scheidet sich dieselbe in langen, braunen, elastischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des Monochlordianilidophenylchinonimids liegt bei 195°. Lösungsmittel für dasselbe sind ausser Alkohol: Aether, Benzol, Eisessig und insbesondere Schwefelkohlenstoff. Letzterer löst das Dichlorchinondianilid äusserst schwer und kann des-

halb zweckmässig zur Trennung beider benutzt werden. Conc. Schwefelsäure löst die Verbindung mit rothbrauner Farbe.

Die ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

1) 0,2560 Grm. Substanz lieferten 0,6753 Grm. CO_2 und 0,111 Grm. H_2O, entsprechend 71,9 % C und 4,8 % H.

2) 0,2169 Grm. Substanz (nach einer unten beschriebenen Methode gereinigt) ergaben 0,5745 Grm. CO_2 und 0,0910 Grm. H_2O, entsprechend 72,2 % C und 4,7 % H.

3) 0,1488 Grm. Substanz lieferten 0,0556 Grm. AgCl, entsprech. 9,2 % Cl.

4) 0,3130 Grm. Substanz lieferten bei 8,8° und 768 Mm. Barom. 27,65 Ccm. N, entsprechend 10,7 % N.

Die Verbindung C_6 { Cl; N { C_6H_5 / H; N { C_6H_5 / H; N, O > C_6H_5

	enthält:	Gefunden. I.	II.
C	= 72,1 %	71,9	72,2
H	= 4,5 „	4,8	4,7
Cl	= 8,8 „	9,2	—
N	= 10,5 „	10,7	—

Verhalten des Monochlordianilidophenylchinonimids gegen salpetrige Säure.

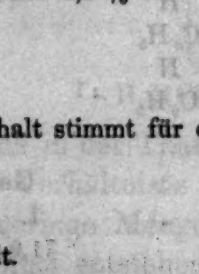
Während das Dichlorchinondianilid auf keine Weise in eine Nitrosoverbindung übergeführt werden konnte, gelingt die Einführung des Nitrosyls in das Chlordianilidophenylchinonimid sehr leicht. Man braucht zu dem Zwecke den Körper nur in Alkohol zu suspendiren und salpetrige Säure einzuleiten. Alsbald treten grüne, metallisch schillernde Blättchen auf, die sich vermehren, bis schliesslich die Umsetzung vollständig ist. Die gewonnene Nitrosoverbindung erwies sich jedoch als ausserordentlich unbeständig. Nitritfreier Alkohol zersetzt dieselbe schon in der Kälte und regenerirt daraus in glattester Weise die ursprüngliche Verbindung. Von ihrer Analyse musste deshalb abgesehen werden.

Verhalten des Chlordianilidophenylchinonimids gegen Alkalien.

Das Dichlorchinondianilid wird bekanntlich schon von wässrigen Alkalien unter Abspaltung von Anilin zersetzt. Das Chlordianilidophenylchinonimid dagegen wird selbst durch längeres Kochen mit diesem Reagens nicht verändert. Auf Zusatz von etwas Alkohol tritt jedoch sofort Reaction ein, wobei dasselbe sich mit rother Farbe auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine neue Verbindung in rothen glänzenden Nadeln in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit erstarrt. Diese Substanz enthält Natrium.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0,3029 Grm. Substanz 0,7111 Grm. CO_2 und 0,1421 Grm. H_2O, entsprechend 64,0 % C und 5,2 % H.

Der Kohlenstoffgehalt stimmt für die Verbindung C_6  , welche 64,6 % C enthält.

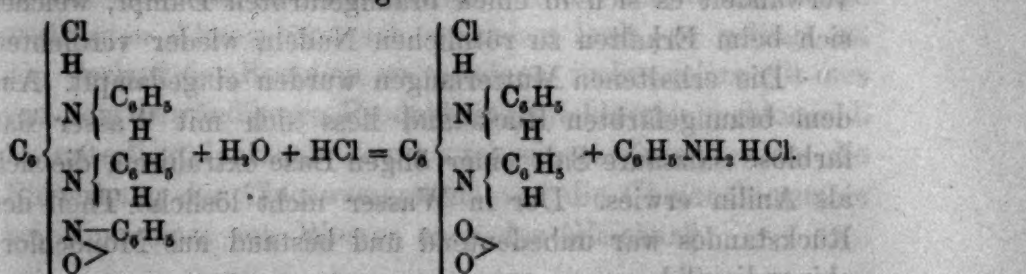
Dass die Zusammensetzung der Verbindung nicht wesentlich abweicht von derjenigen der Muttersubstanz, beweist die Möglichkeit ihrer leichten Ueberführung in diese. Uebergiesst man nämlich die Natriumverbindung mit etwas Alkohol, so löst sie sich mit rother Farbe auf, im Moment darauf aber scheidet sich das Chlordianilidophenylchinonimid in den beschriebenen graubraunen Nadeln vollständig natriumfrei aus, wobei Natriumalkoholat regenerirt wird. Diese leichte Zersetzlichkeit erschwerte die Reindarstellung der Natriumverbindung, so dass ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Das Verhalten des Chlordianilidophenylchinonimids gegen Alkalien giebt uns jedoch eine Methode, dieselbe scharf vom Dichlorchinondianilid zu trennen.

Es möge erwähnt werden, dass das Dichlorchinondianilid aus Trichlorchinonchlorimid nur äusserst schwer von wässerigen Alkalien zersetzt wird. Eine weitere abweichende

Eigenschaft ist die, dass es nicht, wie das Dianilid aus Tri- und Tetrachlorchinon, in quadratischen Tafeln krystallisirte, sondern, selbst aus Benzol umkrystallisirt, in mehr in die Länge gezogenen rechteckigen Prismen erhalten wird, welche somit in der Mitte stehen zwischen den Krystallen des Dichlorchinonanilids und des Chlordianilidophenylchinonimids. Nur oft wiederholtes Umkrystallisiren führt schliesslich zu dem reinen Dichlorchinondianilid. Ich vermuthete gleich, dass sich die gegensätzlichen Eigenschaften dieser beiden Körper ausgeglichen haben könnten, und in der That wurden genau dieselben Krystalle erhalten, als ich ein Gemenge derselben zu gleichen Theilen in Benzol löste und auskrystallisiren liess. Das so erhaltene Produkt zeigte ferner ganz dieselbe schwere Zersetzlichkeit wässrigen Alkalien gegenüber, wie das aus Trichlorchinonchlorimid und Anilin direct erhaltene Dichlorchinondianilid.

Verhalten des Chlordianilidophenylchinonimids gegen Salzsäure.

Das Studium dieser Reaction lieferte einen wichtigen Stützpunkt für die Richtigkeit der oben angenommenen Zusammensetzung. Die Einwirkung der Salzsäure vollzieht sich offenbar nach der Gleichung:



Es entsteht hierbei ein Monochlorchinondianilid, welches in seinen Eigenschaften wesentlich abweicht von dem Dichlorchinondianilid, während G. Schultz und v. Knapp keine wesentliche Verschiedenheit ihres Monochlorchinondianilids von dem Dichlorchinondianilid anführen.

Das Monochlordianilidophenylchinonimid wurde mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Salzsäure übergossen, und alsdann das gleiche Volum Alkohol zugegeben. Man erhält

unter Wärmeentwicklung eine braune Lösung, die beim Erkalten keine Krystalle absetzte. Erwärmt man jedoch zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten der nunmehr grünlich gefärbten Flüssigkeit kleine flimmernde Blättchen in einer der Theorie entsprechenden Menge aus. Die Verbrennung der Substanz ergab für Monochlorchinondianilid stimmende Zahlen.

0,0962 Grm. Substanz lieferten 0,2340 Grm. CO_2 und 0,0375 Grm. H_2O, entsprechend 66,3 % C und 4,5 % H.

Die Verbindung: $C_6\begin{cases} Cl \\ H \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ N\begin{cases} C_6H_5 \\ H \end{cases} \\ O \\ O \end{cases}$

	enthält:	Gefunden.
C =	66,5 %	66,3
H =	4,0 „	4,5

Das Monochlorchinondianilid charakterisirt sich vollständig als Chinonanilid. Hervorzuheben ist sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, welche dasselbe mit schön grasgrüner Farbe löst. Beim Erhitzen der trocknen Substanz verwandelt es sich in einen braungefärbten Dampf, welcher sich beim Erkalten zu röthlichen Nadeln wieder verdichtet.

Die erhaltenen Mutterlaugen wurden eingedampft. Aus dem braungefärbten Rückstand liess sich mit Wasser das farblose salzsaure Salz einer öligen Base extrahiren, die sich als Anilin erwies. Der in Wasser nicht lösliche Theil des Rückstandes war unbedeutend und bestand aus Monochlorchinondianilid.

Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Trichlorchinonchlorimid.

a. Bei Abwesenheit von Wasser.

Bei der Ueberführung der Paraamidophenole oder Paradiamine in die entsprechenden Chinonchlorimide beobachtet man stets, dass sich als intermediäre Produkte violett gefärbte, unbeständige Körper bilden. Dieselben Verbindungen

scheinen zu entstehen, wenn die Rückbildung der Paraamidoverbindungen aus Chinonchlorimiden erfolgt, man möge dieselbe durch die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäure oder aber durch directe Reductionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, bewirken. Alle Versuche, die violetten Zwischenprodukte in eine fassbare Form zu bringen, waren bis jetzt erfolglos. Es ist mir gelungen, durch die Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf die Chinonchlorimide diesen Verbindungen näher zu treten.

Die Salzsäure wirkt bekanntlich reducirend auf die Chinonchlorimide ein. Aus Chinonchlorimid entsteht nach R. Hirsch[1]) hierbei gechlortes Paraamidophenol, aus Thymochinonchlorimid[2]) wird Monochloramidothymol. Durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel für die Chinonchlorimide gelingt es, die Reduction bei jenem violetten Zwischenprodukte abzubrechen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die violette Färbung den reinen Verbindungen nicht eigen ist. Dieselben sind gelblich gefärbt, ähnlich den Chinonen und Chinonchlorimiden und zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch Wasser sofort zersetzt werden, indem sie sich bei Berührung hiermit momentan violett bis schwarz färben. Mässigt man jedoch die Einwirkung des Wassers in der Weise, dass man die Umsetzung in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre sich vollziehen lässt, so gelingt es, den Verlauf der Reaction zu verfolgen, insbesondere gilt dies von dem beständigeren Produkt aus Trichlorchinonchlorimid. Es unterliegt hiernach kaum noch einem Zweifel, dass die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Chinonchlorimide bei Ausschluss von Wasser nach der Gleichung:

$$C_6\begin{cases} H_4 \\ N \\ O \end{cases}\!\!> Cl + 2HCl = C_6\begin{cases} H_4 \\ N \\ O \end{cases}\!\!> HHCl + Cl_2$$

erfolgt und somit zu den wirklichen „Chinonimiden“ führt. Ich studirte die Reaction zunächst am Trichlorchinonchlorimid und operirte hierbei folgendermaassen:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1980.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 23, 174.

Trocknes Trichlorchinonchlorimid wurde in wasserfreiem Benzol gelöst, und nunmehr ein wohlgetrockneter Strom von Salzsäuregas in die Lösung geleitet. Nach kurzem Einleiten färbt sich die gelbe Flüssigkeit intensiv braun, und man beobachtet im Moment darauf die Abscheidung eines gelben, flockigen Körpers. Sobald dies ausgeschiedene Produkt sich nicht weiter vermehrte, wurde thunlichst schnell abfiltrirt, mit etwas trocknem Benzol ausgewaschen und der Filterrückstand in eine trockne Atmosphäre gebracht. Der neue Körper ist unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform; Alkohol löst denselben auf; jedoch tritt hierbei bereits Zersetzung ein. Die Analyse lieferte nur unvollkommen auf die Formel stimmende Zahlen. Die Vermuthung lag nahe, dass der schwer vollständig erreichbare Ausschluss des Wassers hier in Frage kommen möchte. Ich versuchte deshalb, das Verhalten der Verbindung gegen Wasser zunächst festzustellen.

Uebergiesst man das gelbe Produkt mit Wasser, so tritt momentan Schwarzfärbung ein, und eine tief eingreifende Zersetzung hat sich vollzogen. Ich liess darauf das Wasser in Dampfform einwirken. Das Produkt besitzt alsdann auch, nachdem sich die Reaction abgespielt, noch seine gelbe Farbe und besteht aus einem Gemenge von Trichlorchinon und Salmiak, deren Trennung durch Aether, welcher, wie schon erwähnt wurde, das salzsaure Trichlorchinonimid nicht löst, quantitativ bewirkt werden konnte. Das Trichlorchinon besass den Schmelzpunkt 163°. Der Salmiak war farblos und vollständig frei von Beimengungen. Die Umsetzung wäre hiernach zu interpretiren durch die Gleichung:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\N\\O\end{cases}\!\!>H_2Cl + H_2O = C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\O\end{cases}\!\!> + H_4NCl.$$

Ich analysirte das getrocknete Umsetzungsprodukt. Die ausgeführte Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt, der genau stimmt für ein Gemenge von Trichlorchinon und Salmiak in dem Verhältniss 1:1.

0,2394 Grm. Substanz ergaben nämlich 0,5159 Grm. AgCl, entsprechend 53,4 % Cl. Verlangt für das Gemenge 53,6 %.

Die oben für die Bildung der Chinonimide aufgestellte Gleichung setzt voraus, dass Chlor in Freiheit tritt. Freies Chlor konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Dasselbe tritt vielmehr in das Benzol ein, welches bei der Reaction zugegen war. Die Mutterlaugen mehrerer Darstellungen wurden behufs Reinigung derselben mit verdünnter Natronlauge und darauf mit Wasser wiederholt geschüttelt, hierauf getrocknet und der Rectification unterworfen. Zuerst destillirte reines Benzol, dann stieg die Temperatur rasch auf den Siedepunkt des Monochlorbenzols. Das Destillat erwies sich nunmehr stark chlorhaltig und lieferte bei der Analyse ziemlich gut auf Chlorbenzol stimmende Zahlen:

0,2946 Grm. Substanz ergaben 0,7050 Grm. CO_2 und 0,1280 Grm. H_2O, entsprechend 65,2 % C und 4,8 % H.

C_6H_5Cl enthält:

C = 64,0 %
H = 4,4 „

Auch aus dem nicht gechlorten Chinonchlorimid lässt sich das entsprechende salzsaure Chinonimid leicht darstellen. Dasselbe zeichnet sich durch noch grössere Unbeständigkeit gegen Wasser aus. Kurzes Liegen der Verbindung an der Luft genügt zu seiner Zersetzung, doch geht dieselbe hier nicht in so glatter Weise wie beim salzsauren Trichlorchinonimid vor sich. Man erhält vielmehr schon durch blosses Exponiren des salzsauren Chinonimids in feuchter Luft schwarze, nicht fassbare Substanzen. Die Unbeständigkeit der Chinonimide gegen Wasser und Alkohol, sowie andererseits ihre Unlöslichkeit in allen anderen Lösungsmitteln musste mich veranlassen, das Studium derselben vorläufig einzustellen.

Von der Einwirkung des Wassers auf das salzsaure Trichlorchinonimid lässt sich a priori das Verhalten des Trichlorchinonchlorimids gegen Chlorwasserstoff

b. bei Anwesenheit von Wasser,

also gegen wässrige Salzsäure, voraussagen. Es ist zu erwarten, dass hierbei unter Eliminirung von Chlor Trichlor-

chinon und Salmiak entstehen. In der That nimmt die Reaction diesen Verlauf:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\N\\O\end{cases}>Cl + H_2O + 2HCl = C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\O\end{cases}> + H_4NCl + Cl_2.$$

Ein Theil des in Freiheit gesetzten Chlors führt, wie ich durch Analysen festgestellt habe, das gebildete Trichlorchinon partiell in Tetrachlorchinon über; der Rest entweicht gasförmig. Bromwasserstoffsäure wirkt ganz analog ein. Beim Uebergiessen des Trichlorchinonchlorimids mit conc. farbloser Bromwasserstoffsäure färbt sich die ganze Masse von ausgeschiedenem Brom intensiv schwarz. Nach dem Abdampfen des Broms bleibt Trichlorchinon, dem geringe Mengen von Bromtrichlorchinon beigemengt sind, von rein gelber Farbe zurück. Aus den Mutterlaugen wurde der Salmiak in Substanz gewonnen. — Ich möchte zum Schluss hervorheben, dass insbesondere die so glatt verlaufende Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das Trichlorchinonchlorimid:

$$C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\N\\O\end{cases}>Cl + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O + 2HBr = C_6\begin{cases}Cl_3\\H\\O\\O\end{cases}> + H_4NCl + Br_2,$$

mehr denn jede andere Reaction geeignet ist, die Constitutionsfrage der Chinonchlorimide endgiltig zu entscheiden.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum zu Dresden, October 1883.

Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid;

vorläufige Mittheilung

von

Richard Seifert.

Unter den Substitutionsprodukten des Chinons macht sich besonders der vollständige Mangel an Jodchinonen bemerkbar. Wöhler[1]), Wichelhaus[2]) und Levy u. Schultz[3]) erhielten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinon statt des erwarteten Monojodhydrochinons nur Hydrochinon und freies Jod, während Jod mit Jodsäure oder Quecksilberoxyd Chinon ganz unverändert liess. Levy und Schultz (a. a. O.) behielten sich ferner einen Versuch vor, Metajodanilin zu Jodchinon zu oxydiren, worüber bis jetzt keine Veröffentlichung erfolgt ist.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich schwefelsaures p-Amidophenol quantitativ zu Chinon oxydiren lässt[4]), führte mich darauf, substituirte p-Amidophenole zur Darstellung substituirter und speciell jodirter Chinone und Chinonchlorimide zu benutzen. Ich stellte deshalb zunächst durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von p-Nitrophenol (1 Mol.) mit Jod (2 Mol.) und Quecksilberoxyd (1 Mol.) das von Körner[5]) näher beschriebene Dijodparanitrophenol dar, welches in rauchender Salzsäure suspendirt und mit Zinnchlorür reducirt wurde. Hierbei schied sich salzsaures Dijodparamidophenol in weissen Nadeln aus. Aus Methylalkohol krystallisirt dasselbe in weissen Blättchen, besser aus übersättigter äthylalkoholischer Lösung in langen Nadeln, welche bei 221,5° unter Abspaltung von Jod schmelzen. Durch den Eintritt der beiden Jodatome wird der basische Charakter des p-Amidophenols bedeutend geschwächt, so dass sich salz-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 155.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1504.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **210**, 142.
[4]) Schmitt, dies. Journ. [2] **19**, 317.
[5]) Zeitschr. f. Chem. **1868**, S. 324.

saures Dijodparamidophenol schon beim Zerreiben mit kaltem Wasser in Salzsäure und die freie Base zerlegt.

In die verdünnte, schwach saure Lösung von salzsaurem Dijodparamidophenol liess ich nun Chlorkalklösung tröpfeln. Hierbei schied sich Dijodchinonchlorimid in gelbrothen Flocken aus. Zur vollständigen Umsetzung brauchte ich auf 1 Mol. p-Amidophenol 2 Mol. Chlor. Dijodchinonchlorimid, $C_6H_2J_2\overset{O}{\underset{N-Cl}{>}}$, schmilzt bei 123° zu einem hellbraunen Oele; beim Ueberhitzen verpufft es. Mit Dimethylanilin erhielt ich ein dem Trichlorchinondimethylanilenimid[1]) entsprechendes Dijodchinondimethylanilenimid.

Zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Dijodparamidophenolsulfat setzte ich eine Lösung von chromsaurem Kali. Sofort schied sich Dijodchinon, $C_6H_2J_2O_2$, in bräunlich gelben, feinpulverigen Massen aus, welche, aus kochendem Ligroïn krystallisirt, goldgelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 177°—179° bilden.

Durch Erwärmen des Dijodchinons mit Salzsäure und Zinnchlorür stellte ich Dijodhydrochinon, $C_6H_2J_2(OH)_2$ dar, welches aus heissem Wasser in weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°—145° krystallisirt. Eisenchlorid verwandelt es wieder in reines, schön gelbes Dijodchinon vom Schmelzpunkt 177°—179°.

Dieser kurzen Mittheilung werde ich in einiger Zeit einen ausführlichen Bericht folgen lassen.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum Dresden, October 1883.

---

[1]) Schmitt u. Andresen, dies. Journ. [2] 24, 485.

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol;

vorläufige Mittheilung

von

J. Nemirowsky.

Die Darstellung des bis jetzt noch nicht bekannten Glycolcarbonats, $\begin{matrix}CH_2O\\CH_2O\end{matrix}>CO$, gelingt sehr leicht dadurch, dass man in einer zugeschmolzenen Röhre 1 Mol. reines Glycol auf 1 Mol. flüssiges Chlorkohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich anfangs nicht, nach und nach vereinigen sich aber die gesonderten Schichten, so dass nach einigen Stunden der Inhalt der Röhre homogen ist.

Oeffnet man hierauf die Röhre, nachdem sie vorher stark abgekühlt ist, so entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Lässt die Entwickelung dieses Gases nach, so destillirt man den Inhalt der Röhre aus einem Fractionirkölbchen; die Temperatur steigt sehr rasch bis 235°, und das Destillat erstarrt in der Vorlage zu grossen weissen Prismen. Dieselben werden aus heissem Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Zwei Analysen ergaben:

40,89 % und 40,78 % C, sowie 5,01 % und 4,87 % H; das Glycolcarbonat enthält 40,90 % C und 4,54 % H.

Der neutrale Kohlensäureglycoläther zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus. Er löst sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol leicht auf, schwer in kaltem Aether, jedoch leicht beim Erwärmen, und krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen schönen Nadeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 38,5°—39°, er siedet ohne Zersetzung bei 236°. Sehr schöne farblose Prismen bilden sich, sobald der geschmolzene Aether in einer flachen Schale langsam erkaltet.

Ich bin mit der Untersuchung des Glycolcarbonats und

seiner Derivate beschäftigt, und werde die Resultate bald mittheilen.

Dresden, Organ.-chemisches Laboratorium von Prof. Schmitt am Polytechnikum.

Die realen Typen der organischen Verbindungen;

von

H. Kolbe.

Der Niedergang der einstigen Typentheorie datirt von der Zeit, wo Kekulé daraus durch seine Zuthat der gemischten Typen eine Carricatur machte.

War auch die Typentheorie Gerhardt's nichts weniger als eine Theorie, vielmehr blos ein Versuch, die organischen Verbindungen in drei Rubriken unterzubringen, um sie zu classificiren, so barg sie doch einen gesunden Kern, den freilich weder Gerhardt noch Kekulé begriffen haben, — nämlich den, dass die organischen Verbindungen aus den anorganischen einfacher Zusammensetzung mehr oder weniger direct durch Substitutionsprocesse sich ableiten, und dass die Verbindungen der anorganischen Chemie somit als die natürlichen Typen der organischen Verbindungen gelten.

Nach dieser meiner Auffassung[1]), an welcher ich nunmehr 24 Jahre lang unverrückt festhalte, ist die Kohlensäure als Typus der Essigsäure, wie überhaupt der Carbonsäuren, die Schwefelsäure als Typus der Sulfone und der Sulfonsäuren, die schweflige Säure als Typus der Triäthyl-

[1]) Ich habe dieselbe zuerst 1860 in den Annalen der Chemie Bd. 113, S. 293 ff. in der Abhandlung ausgesprochen, welche die Ueberschrift trägt: „Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemässen Classification der organischen chemischen Körper.“ (Sie ist datirt vom 27. September 1859.)

sulfinverbindungen, das Ammoniak als Typus des Methylamins etc., die Arsensäure als Typus der Kakodylsäure, die arsenige Säure als solcher des Kakodyloxyds etc. anzusehen.

Diese realen Typen stellte ich (1865) den künstlichen mechanischen Typen von Gerhardt und den gemischten Typen Kekulé's gegenüber, als wirklich gesunden, aber für jene Herren occult gebliebenen Inhalt der damaligen Typentheorie — das Einzige, was bis auf den heutigen Tag davon übrig geblieben ist.

Der Umstand, dass ich das Wort „Type" in den Mund nahm, genügte diesen Vorkämpfern der Typentheorie, welche sich auf Worte knieen, aber den Sinn derselben ignoriren, mich zu der Zeit, wo es mit der Typentheorie zu Ende ging, und später, zum Mitschuldigen zu stempeln mit der Behauptung, ich habe mich ja selbst als Anhänger der Typentheorie bekannt.[1])

Die Abhandlung, in welcher ich vor 18 Jahren meine damalige Stellung zur Typentheorie, mein typisches Glaubensbekenntniss aussprach, und worin ich den grossen Unterschied zwischen meinen realen und Gerhardt-Kekulé's künstlichen Typen klar und unzweideutig darlegte, ist wenig

[1]) Dasselbe wiederholt sich eben jetzt, wo man mich zu verdächtigen sich bemüht, ich sei Strukturchemiker, obschon ich mich auf das Entschiedenste dagegen verwahrt und mich deutlich genug dahin ausgesprochen habe, dass die Strukturchemie gar keine Wissenschaft ist, sondern eine Verirrung spiritistischer Köpfe, welche nicht nachdenken mögen, oder schon nicht mehr klar und logisch denken können. — Fragen nach der räumlichen Lagerung und Anordnung der Atome im Molekül, ob sie am Ende oder in der Mitte des Moleküls stehen, über die Reihenfolge, in welcher sie im Moleküle aufmarschiren, über die Art ihrer chemischen Bindung, endlich über ihre Belustigungen, ob sie — mehr oder weniger nahe (Wislicenus) an einander sitzend, hängend, klebend — einander angeln, Angeln auswerfen (Baeyer) u. a. m., sind und werden nie Gegenstand wissenschaftlicher Forschung für die nüchternen Chemiker, deren Untersuchungen auf dem Felde der positiven Chemie sich bewegen, und denen der für die transscendentale Chemie erforderliche sechste Sinn fehlt.

gekannt, da sie nicht in einem der chemischen Journale publicirt wurde. Sie bildet den Schluss meines im Jahre 1865 bei Vieweg in Braunschweig veröffentlichten kleinen Werkes: „Das chemische Laboratorium der Universität Marburg und die seit 1859 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen, nebst Ansichten und Erfahrungen über die Methode des chemischen Unterrichts.“ — Dieselbe steht auf S. 515 ff. jenes Werkes.

Um den Chemikern, welche jene Schrift nicht besitzen, auch nicht kennen, jene Abhandlung über die realen Typen, auf deren Inhalt ich heute noch Gewicht lege, zugänglich zu machen, gebe ich dieselbe jetzt, 18 Jahre nach ihrer ersten Veröffentlichung, wörtlich wieder, mit der einzigen Abweichung, dass ich an Stelle der damals gebräuchlichen Atomgewichte des Kohlenstoffs, Sauerstoffs, Schwefels u. A. die heute geltenden gesetzt, und darnach die in der Abhandlung vorkommenden Formeln geändert habe. Die Abhandlung führt den Titel:

Ueber die realen Typen der organischen Chemie, von Hermann Kolbe,

und lautet, wie folgt:

„Von den mancherlei Hypothesen über die Zusammensetzungsweise der chemischen Verbindungen, welche in den letzten dreissig Jahren aufgetaucht sind, hat keine so allgemeinen und dauernden Anklang gefunden, wie die von Gerhardt begründete, später mehrfach modificirte Typentheorie. Der Grund hiervon liegt nicht gerade in einem hohen wissenschaftlichen Werthe derselben, sondern ist in anderen Umständen zu suchen. Zunächst waren es die der Typentheorie unmittelbar folgenden schönen Entdeckungen der Säurechloride, der Anhydride einbasischer Säuren und der gemischten Alkoholradikale, wodurch sich Manche für diese, wie man hiernach annahm, überhaupt fruchtbare Theorie einnehmen liessen, hauptsächlich aber sind insbesondere die jüngeren Chemiker für die Typentheorie dadurch bestochen worden, dass dieselbe Jeden, der sich einige chemische Kenntnisse und Uebung im Formuliren erworben hat, leicht befähigt,

über die delikatesten Fragen der Chemie abzuurtheilen, wobei freilich übersehen wird, dass diese Urtheile, wie die ganze Typentheorie, nur die Oberfläche der Erscheinungen berühren."

„Die Typentheorie betrachtet es als eine Hauptaufgabe, die chemischen Verbindungen zu classificiren, und verfährt dabei, indem sie alle Verbindungen nach äusseren Merkmalen und dem allgemeinen chemischen Verhalten in drei Hauptclassen (Typen) eintheilt, ohne die innere Constitution derselben zu beachten, ähnlich, wie wenn ein Zoolog die Thierwelt nach vier Typen classificiren, und etwa zu dem einen Typus diejenigen Thiere zählen wollte, welche zwei Füsse haben, zu dem zweiten Typus die mit vier Füssen, zu dem dritten die, welche mehr als vier Füsse, und zu dem vierten die, welche keine Füsse haben."

„Dieser Vergleich scheint zu übertreiben, und doch fällt er bei genauer Berücksichtigung der Verhältnisse noch zu Ungunsten der Typentheorie aus."

„Die drei Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak sind im Grunde nichts anderes, als formale Repräsentanten der Verbindungen einatomiger, zweiatomiger und dreiatomiger Radikale, sie reichen noch dazu nicht einmal aus, um alle organische Verbindungen in diesen drei Classen unterzubringen. Man hat ihnen deshalb später noch eine Menge gemischter Typen hinzugesellt, und da man den Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen keinen realen Werth beilegte, auch die symbolischen Ausdrücke dieser Vorstellungen, die chemischen Formeln, als sogenannte Umsetzuugs- oder Bequemlichkeits-Formeln bloss dazu benutzte, die Beziehungen einer Substanz zu anderen Körpern möglichst deutlich in die Augen springen zu lassen, so ist man dahin gekommen, und hat sich gewöhnt, es als etwas sich von selbst Verstehendes anzusehen, dass ein Körper bald dem einen, bald dem anderen Typus zugerechnet wird, je nachdem es die Bequemlichkeit mit sich bringt."

„Wozu, darf man hier fragen, dann überhaupt noch eine solche Classification nach Typen, vor welcher obige fingirte

zoologische Eintheilung wenigstens den Vorzug hat, dass sie jedes vollendete Thier einer bestimmten Classe zuweist?"

„Der Typentheorie ist nach den ersten glänzenden Entdeckungen, welche sie im Gefolge hatte, steril geworden, sie hat sich überlebt. Man fängt endlich an es sich einzugestehen, dass sie nicht bloss die Frage offen lässt, wie die von ihr angenommenen Radikale weiter gegliedert sind[1]), sondern dass sie überhaupt auf derlei Fragen physiologisch-chemischen Inhalts keine befriedigende Antworten hat. Vor Allem sind es die täglich sich mehrenden Isomerien, welche die Typentheorie unerklärt lässt, und welche deshalb die bisherigen Anhänger derselben nöthigt, sich nach anderen sichereren Fundamenten umzusehen."

„Ich habe vor länger als sechs Jahren, zuerst in Gemeinschaft mit Frankland, der Typentheorie eine andere Betrachtungsweise der organischen Verbindungen entgegengestellt, und dieselben gleichfalls auf Typen zurückgeführt. Man hat neuerdings behauptet, dass meine Betrachtungsweise und meine Typen von denen der Typentheorie nicht sehr verschieden seien, und dass ich dem Typus: Wasserstoff, Wasser und Ammoniak, bloss noch einen vierten, nämlich den Typus Kohlensäure, hinzugefügt habe."

„Nichts ist verkehrter als diese Auffassung. Abgesehen davon, dass ich ausser dem Typus Kohlensäure noch zahlreiche andere, z. B. den Typus CO, SO_2, SO_3 u. a. m. annehme, so herrscht auch an und für sich zwischen meinen Typen und denen der Typentheorie eine Grundverschiedenheit, und diese besteht eben darin, dass meine Typen reale, die der Typentheorie aber formale Repräsentanten der or-

[1]) Vergl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, zweite Abtheilung, von H. Kopp (2. Auflage) S. 315. — Die Anhänger der Typentheorie haben die Ergebnisse der Untersuchungen Anderer, welche auf Ermittelung der chemischen Constitution der organischen Radikale gerichtet waren, z. B. die Erfahrung, dass das Acetyl Methyl, dass die Bernsteinsäure Aethylen, und dass das Kakodyl zwei Atome Methyl präexistirend enthält, in ihren Umsetzungsformeln geschickt benutzt. Nie aber hat die Typentheorie selbst eine dieser Wahrheiten zu Tage zu fördern vermocht.

ganischen Verbindungen sind. Ein im Sinne der Typentheorie auf den Typus Wasser zu beziehender Körper braucht weder Wasserstoff noch Sauerstoff, also keinen einzigen Bestandtheil der typischen Verbindung zu enthalten, und gleichfalls zählt die Typentheorie dem Ammoniaktypus Verbindungen zu, welche nicht nur die typischen Wasserstoffatome, sondern auch den Stickstoff durch andere Radikale ersetzt enthalten."

„Auch ich vergleiche eine Menge organischer Verbindungen mit dem Ammoniak als realen Repräsentanten dieser Classe von Körpern, aber nur solche, welche gleich dem Ammoniak den dreiatomigen Stickstoff als Grundradikal besitzen."

„Wenn die Typentheorie neben den bisherigen drei Typen jetzt noch einen Kohlensäuretypus acceptirt, so muss sie denselben ihren Principien gemäss bloss als Musterbild der Verbindungen vieratomiger Elemente überhaupt betrachten, und wird deshalb auf diesen Typus unter Anderem auch die von v. Oefele entdeckte Verbindung: $(C_2H_5)_3SJ$ mit dem vieratomigen Schwefel als Grundradikal beziehen können."

„Nach meiner Auffassung der Typen organischer Verbindungen können dem Kohlensäuretypus durchaus nur solche Körper zugezählt werden, welche den vieratomigen Kohlenstoff als Grundradikal wirklich besitzen."

„Es mögen an dieser Stelle noch einige erläuternde Worte darüber Platz finden, was ich unter „realen Typen" der organischen Chemie verstehe. In meiner, Annalen der Chemie Bd. 113, S. 293 ff. (1860) abgedruckten Abhandlung über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen habe ich den Satz ausgesprochen, „die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge anorganischer Verbindungen, und aus diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden", und habe in diesem Sinne Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak als die natürlichen Typen einer grossen Zahl organischer Verbindungen bezeichnet, welche zum Theil auch im Pflanzenkörper durch eine Reihe

von Substitutionsprocessen aus jenen anorganischen Verbindungen erzeugt werden. In ähnlichem Sinne habe ich das Kakodyloxyd mit der arsenigen Säure verglichen und das Diäthylzinnoxyd auf das Zinnoxyd als Typen bezogen."

„Es ist nicht meine Meinung, dass die organischen Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen, wennschon sie aus diesen hier und da unmittelbar durch einfache Substitutionsprocesse wirklich erzeugt werden, mit denselben in einem absolut nothwendigen, genetischen Zusammenhange stehen, so dass, wenn z. B. die arsenige Säure nicht existirte, auch das Kakodyloxyd nicht möglich sei. Indem ich den Alkohol als Derivat der Kohlensäure hinstelle, fasse ich die Beziehungen beider nicht so auf, als ob ohne Kohlensäure kein Alkohol denkbar sei. Selbst die fetten und aromatischen Säuren, welche mit der Kohlensäure das Radikal: CO gemein haben, und sich deshalb als Kohlensäure (C_2O_4, C = 6, O = 8) betrachten lassen, deren eines Sauerstoffatom durch Alkoholradikale vertreten ist, sind nicht in dem Sinne auf die Kohlensäure zu beziehen, dass ihrer Existenz die der Kohlensäure nothwendig voraufgehen müsse."

„Es könnten Zweifel darüber entstehen, ob es nicht zweck- und naturgemässer sei, z. B. für die Alkohole das Methyloxydhydrat oder das der Kohlensäure entsprechende Grubengas und für das Diäthylzinnchlorid statt des Zinnoxyds das Zinnchlorid als Typen zu betrachten. Diese Zweifel erweisen sich jedoch als überflüssig, wenn man daran festhält, dass die Verbindungen der anorganischen Chemie überhaupt, d. h. diejenigen Verbindungen der elementaren Radikale, in denen die Sättigungscapacität der letzteren durch einfache Stoffe oder durch die zusammengesetzten Radikale der anorganischen Chemie befriedigt ist, die Typen der organischen Chemie sind. Als organische Verbindungen lassen sich hiernach die Verbindungen derselben elementaren Radikale bezeichnen, worin der Sättigungscapacität der letzteren theilweise oder ganz durch kohlenstoffhaltige Radikale Genüge geleistet ist."

„Methylalkohol und Ameisensäure, wie überhaupt die Methyl- und Formylverbindungen, welche das gemeinschaft-

liche Grundradikal C bloss mit elementaren Stoffen verbunden enthalten, sind deshalb, genau genommen, der anorganischen Chemie zuzuzählen, und, als anorganische Kohlenstoffverbindungen, die nächstliegenden Repräsentanten der organischen Alkohole, fetten und aromatischen Säuren."

Marburg 1865.

Vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin;

von

J. Ossipoff.

Die Zusammensetzung des Hopfenöls ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Nach Personne's Untersuchungen ist dasselbe ein Gemenge zweier Körper: eines Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{16}$, und einer sauerstoffhaltigen Verbindung: $C_{10}H_{16}O$.

Der erstere kann zu den sogen. Terpenen gehören. Was den anderen Körper betrifft, so ist dessen Zusammensetzung noch ganz unsicher; vielleicht enthält er 2 At. Wasserstoff mehr, als Personne angenommen hat.

Um die Frage nach der Natur des Hopfenöls zu lösen, habe ich eine Reihe von Versuchen begonnen. Durch diese Notiz bezwecke ich, die Bearbeitung dieses Gegenstandes mir eine Zeit lang zu reserviren.

Das Hopfenöl wird durch Destillation des käuflichen Lupulins mit Wasser bereitet; das mit kohlensaurem Kali gesättigte Destillat giebt an Aether ein Oel ab, welches man mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt und sodann über kohlensaurem Kali, zuletzt über Chlorcalcium trocknet.

Salzsäure wirkt auf das so gereinigte Oel unter Bildung harziger Produkte ein. — Mit Brom reagirt dasselbe so energisch, dass es verkohlt. Lässt man aber in seine,

mit Eis gekühlte Lösung in Chloroform Brom eintropfen, so tritt Entfärbung ein, was auf die Entstehung eines Additionsproduktes hinweist; das erzeugte Bromür ist ein gelbliches Oel von charakteristischem Geruch; jedoch wurde dasselbe noch nicht rein erhalten.

Durch Erhitzen des (gereinigten) Hopfenöls mit 50proc. Schwefelsäure (im Rohr auf 150°) löst sich ein Theil desselben; im Destillat von der wässrigen Lösung findet sich eine Säure, welche ein krystallinisches Barytsalz und ein Silbersalz liefert, dessen Gehalt an Silber 42,5 pCt. beträgt.

Mit Chromsäuregemisch behandelt, wird das Hopfenöl zum Theil oxydirt. Im Destillat der sauren Lösung habe ich durch fractionirtes Sättigen mit Alkali und durch ebensolches Fällen mit Silbersalpeter Essigsäure und Valeriansäure nachgewiesen.

Trägt man in das Hopfenöl Natrium ein, so löst sich dieses unter Erwärmung und Gasentwickelung darin auf; das Oel färbt sich braun und wandelt sich schliesslich in eine rothbraune, zum Theil krystallinische, in Wasser unlösliche Masse um. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt diese unter Abscheidung eines Oels (eines Terpens?); die wässrige Lösung enthält flüchtige Säuren, deren eine wahrscheinlich Valeriansäure ist. — Die Einwirkung von Jodmethyl und von Acetylchlorid auf obige Natriumverbindung soll noch studirt werden.

Charkow, October 1883.

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Zweite Abhandlung:

Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat.

I.

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dass die „prädisponirenden" Wirkungen der Säuren durch ebendieselben Eigenschaften bedingt werden, welche für die Salzbildung und das chemische Gleichgewicht bei der Concurrenz mehrerer Säuren um eine Basis maassgebend sind. Die vorliegende Arbeit hat zum Zweck, einen ähnlichen Nachweis für die „katalytischen" Wirkungen der Säuren zu führen.

Berzelius hat bekanntlich diejenigen chemischen Vorgänge, zu deren Zustandekommen ein bestimmter Stoff nothwendig ist, ohne dass derselbe doch durch den Vorgang eine chemische Aenderung erfährt, unter dem Namen der katalytischen oder Contacterscheinungen zusammengefasst. Im Laufe der Zeit sind vielerlei heterogene Dinge in diese Rubrik gebracht worden, so dass eine Erklärung, welche für die einen passt, auf die anderen nicht anwendbar ist. Die nachstehenden Darlegungen sollen sich nur mit einer bestimmten, allerdings ziemlich ausgedehnten Klasse dieser Erscheinungen befassen, deren am längsten bekannter Typus die Inversion des Rohrzuckers durch freie Säuren ist. Ich habe die Bearbeitung speciell dieses Vorganges nicht vorgenommen, da Herr Urech mit derselben beschäftigt ist, wenn auch unsere Gesichtspunkte nicht die gleichen sind. Auch ist wegen der ungenügenden Kenntniss der chemischen Constitution des Rohrzuckers die Erscheinung nicht durchsichtig genug, um weitergehende allgemeine Schlussfolgerungen zu gestatten. Dagegen habe ich einen anderen „katalytischen" Process untersucht, welcher, soviel mir bekannt, bisher nicht

beachtet wurde, obwohl er von sehr allgemeiner Beschaffenheit ist; derselbe hat den besonderen Vorzug, dass er den Mechanismus der Katalyse auf anderweitig wohlbekannte Vorgänge zurückzuführen gestattet.

Wenn man wässrige Lösungen von Aethylacetat, Methylacetat oder ähnlichen Verbindungen bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt, so erfahren sie eine sehr langsame Zersetzung in Alkohol und Säure, welche in 2—3 Tagen erst ein Procent der vorhandenen Estermenge beträgt. Fügt man verdünnte Salzsäure, Salpetersäure oder irgend eine andere starke Säure hinzu, so ist nach 24 Stunden beinahe die ganze Estermenge zerfallen. Ueber den Verlauf des Processes kann man sich sehr bequem durch Titriren mit verdünntem Barytwasser unterrichten. Man findet dabei, dass die Geschwindigkeit des Zerfalls von der Menge und der Natur der Säure abhängig ist; Weinsäure z. B. braucht Wochen, um die Zersetzung so weit zu führen, wie Salzsäure sie in Stunden bringt.

Die Menge der hinzugesetzten Säure erleidet dabei keine Veränderung; wir haben es somit mit einer wohl charakterisirten „Contactwirkung" zu thun. Ich habe mich speciell davon überzeugt, indem ich die Salzsäure vor und nach der Reaction durch Titriren mit Silber bestimmte; hätte sich Chlormethyl gebildet, so wäre ein entsprechendes Minus beim zweiten Versuch zu Tage gekommen. Davon war nichts zu bemerken: 2 Ccm. der Lösung brauchten zuerst 13,36, 13,34, später 13,32, 13,35 Ccm. Zehntel-Silberlösung, also gleiche Quantitäten.

Trotzdem erscheint mir die Verwandtschaft zwischen Salzsäure und Methylalkohol bestimmend für den Zersetzungsprocess zu sein. Dieselbe wirkt „prädisponirend" in dem in meiner früheren Abhandlung entwickelten Sinne auf den Ester und veranlasst dessen Zerfall unter Wasseraufnahme. Ob dabei sich vorübergehend Chlormethyl bildet, welches durch das reichlich vorhandene Wasser sofort wieder zerlegt wird, lässt sich nicht entscheiden, da unter allen Umständen die in jedem Zeitmoment vorhandene Menge Chlormethyl nur verschwindend gering ist; es lässt sich eben so gut an-

nehmen, dass die auf die Zerlegung des Esters gerichtete Tendenz der Säure die im gleichen Sinne verlaufende Wirkung des Wassers unterstützt und steigert, ohne dass es wirklich zur Bildung von Chlormethyl kommt.

Jedenfalls ist der in Rede stehende Vorgang einfacher, als die in der vorigen Abhandlung behandelte Zerlegung des Acetamids durch Säuren, da jetzt die Menge eines der wirkenden Körper keine Aenderung erfährt. Ist a die Menge der Säure, b die des Esters, so ist der in einem Zeitelement dt zersetzte Antheil dx nach Guldberg-Waage proportional dem Produkt der auf einander wirkenden Massen, wobei a unverändert bleibt, während b um x abnimmt. Wir haben also, wenn c eine Constante ist:

$$\frac{dx}{dt} = c \cdot a (b - x)$$

und integrirt

$$-\log (b - x) = cat - \log b,$$

wo log den natürlichen Logarithmus bedeutet. Die Integrationsconstante ergiebt sich aus der Bedingung, dass t und x gleichzeitig Null sind.

Diese Gleichung $\log b - \log (b - x) = cat$ stellt in der That den Zersetzungsverlauf mit sehr grosser Genauigkeit dar. Ich habe zu ihrer Prüfung 10 Ccm. normaler Salzsäure mit 1 Ccm. Methylacetat (welches noch etwas Methylalkohol enthielt) versetzt, auf 15 Ccm. im Messkölbchen verdünnt und bei 25° im Thermostaten stehen lassen. Von Zeit zu Zeit wurde 1 Ccm. der Lösung mit einer feinen Pipette herausgenommen und mit sehr verdünntem Barytwasser (etwa $^1/_{20}$ normal) titrirt, wobei die Zunahme der freien Säure den Verlauf der Reaction ermessen liess. Ich erhielt folgende Zahlen:

Tab. I.

Zeit (Minuten).	Barytlösung. I.	II.	Mittel.	Zersetzter Ester.
15	14,22	14,28	14,25	0,92
35	15,34	15,49	15,47	2,14
60	16,85	16,84	16,85	3,52
90	18,23	18,25	18,24	4,91
120	19,51	19,45	19,48	6,15
160	20,90	20,94	20,92	7,59

Zeit (Minuten).	Barytlösung. I.	II.	Mittel.	Zersetzter Ester.
200	22,19	22,10	22,15	8,82
240	23,14	23,05	23,10	9,77
300	24,20	24,21	24,21	10,88
400	25,42	25,50	25,46	12,13
540	26,40	26,43	26,42	13,09
∞	27,47	27,41	27,44	14,11

Man überzeugt sich aus dem Vergleich der beiden Versuchsreihen, wie regelmässig der Vorgang verläuft. Da unter den angegebenen Verhältnissen die Salzsäure allein $^2/_3 . 20 = 13{,}33$ Ccm. Barytwasser verbrauchte, so sind die Ueberschüsse über diesen Werth der zersetzten Estermenge proportional; auf diese Weise ist die letzte Spalte entstanden, die dem x der Gleichung entspricht. Was die Constante b betrifft, so entspricht diese nicht der ganzen Menge des vorhandenen Esters, sondern der unter den obwaltenden Umständen zersetzbaren. Dass zwischen beiden ein Unterschied vorhanden ist, geht aus einigen Versuchen hervor, bei welchen ich die Lösungen mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit bei 100° digerirte. Unter diesen Umständen wird der Ester völlig zersetzt und die abtrennbare Essigsäure war 15,47 Ccm. Barytwasser äquivalent, während nach der oben beschriebenen Versuchsweise auch nach sehr langer Einwirkung nicht mehr als 14,11 Ccm. erhalten wurden. Es stellt sich hier ein chemisches Gleichgewicht zwischen Methylalkohol, Essigsäure, Methylacetat und Wasser her, vollkommen analog denen, die von Berthelot und Péan de St. Gilles studirt worden sind, wobei wegen der grossen Wassermenge nur wenig Methylacetat unangegriffen bleibt.

Um die Grösse b zu bestimmen, ist, theoretisch genommen, eine unendlich lange Zeit erforderlich. Eine kleine Rechnung lehrt indess, dass schon in verhältnissmässig kurzer Frist ein Zustand eintritt, welcher praktisch mit dem nach unendlich langer Zeit eintretenden identificirt werden kann. Nach der Formel verhalten sich die Zeiten t_1, t_2, t_3, in welchen folgeweise 0,5, 0,99 und 0,999 des Esters zersetzt sind, wie:

$$\log 1 - \log (1 - 0{,}5) = 0{,}3010 = ca t_1$$
$$\log 1 - \log (1 - 0{,}99) = 2{,}0000 = ca t_2$$
$$\log 1 - \log (1 - 0{,}999) = 3{,}0000 = ca t_3,$$

wo statt der natürlichen Logarithmen Brigg'sche genommen sind, da es hier nur auf die Verhältnisse ankommt. Nehmen wir die Zeit der halben Zersetzung t_1 zur Einheit, so wird $ca = 0{,}3010$ und $t_2 = 6{,}64\, t_1$, $t_3 = 9{,}97\, t_1$, d. h. in einer Zeit, welche 6,64mal länger ist, als die zur halben Zersetzung erforderliche, bleibt noch 1 Proc., in der 9,97fachen Zeit nur noch $^1/_{10}$ Proc. des überhaupt zersetzbaren Esters unzersetzt. Da die Genauigkeit der Messungen die letztere Grenze nicht erreicht, so lässt sich als Regel annehmen, dass in einer Zeit, die zehnmal so lang, als die der halben Zersetzung ist, der Endzustand innerhalb der Fehlergrenzen erreicht ist. In dem mitgetheilten Beispiel ist nach etwa 140 Min. die Hälfte zersetzt, nach 1400 Min. oder rund 24 Stunden ist somit der Endzustand eingetreten. Ich habe mich überzeugt, dass in der That der Titer der Flüssigkeit sich nach einem Tage weiter nicht ändert.

Eine zweite Bemerkung muss in Bezug auf die Bestimmung der Zeit gemacht werden. In der Tabelle ist sie von dem Augenblick an gerechnet, in welchem der erste Tropfen Methylacetat mit der Säure in Berührung kam; es ist aber einleuchtend, dass sie auf diese Weise zu gross angenommen ist. Bis der Ester sich aufgelöst hat und das Ganze auf die Temperatur des Thermostaten gekommen ist, finden Verzögerungen der Zersetzung statt, welche sich unmittelbar nicht in Rechnung ziehen lassen, von denen man aber sagen kann, dass sie einer bestimmten Zeitdauer äquivalent sein werden, welche von der Art des Manipulirens, der Zimmertemperatur u. dergl. abhängt; diese Störung ist namentlich bedeutend bei kurzer Versuchsdauer und verschwindet mehr und mehr für grössere Zeitwerthe. Unter vorläufiger Voraussetzung der Richtigkeit der oben gegebenen Gleichung kann man den Werth der Zeitcorrection Δ leicht finden; es ist dann zu schreiben:

$$\log b - \log (b - x) = ac (1 - \Delta),$$

und man hat zuzusehen, welche Grösse von der Zeit t ab-

gezogen werden muss, um beide Seiten der Gleichung proportional zu machen. In der folgenden Tabelle sind die Werthe $\log b - \log (b-x)$ berechnet und nach einander mit t, $t-1$ und $t-2$ dividirt; letztere Quotienten sollen der Theorie nach constant sein. Die Werthe von x und b sind mit 100, die Logarithmen mit 10000 multiplicirt, um Brüche zu vermeiden.

Tab. II.

t	$\log b - \log (b-x)$	$\Delta = 0$	$\Delta = 1$	$\Delta = 2$
15	292	18,8	20,9	22,5
35	716	20,5	21,1	21,7
60	1249	20,8	21,2	21,5
90	1858	20,6	20,9	21,1
120	2487	20,7	20,9	21,1
160	3354	21,0	21,1	21,2
200	4260	21,3	21,4	21,5
240	5129	21,4	21,4	21,5
300	6402	21,3	21,4	21,5
400	8539	21,3	21,4	21,4
540	11427	21,2	21,3	21,3
		20,9	21,18	21,5

Der Anforderung der Constanz entspricht am meisten die zweite Spalte mit $\Delta = 1$, welche den mittleren Fehler $\pm 0{,}06$ hat, während die beiden anderen Spalten $\pm 0{,}22$ und $\pm 0{,}12$ ergaben; wir haben also eine Minute als Aequivalent der zum Ausgleich erforderlichen Zeit anzusehen. Man überzeugt sich aus dem Anblick der Tabelle, dass der Einfluss des Zeitfehlers nur in den ersten Reihen namhaft ist; später tritt derselbe ganz zurück.

Gleichzeitig ergiebt sich die Anwendbarkeit der Formel $\log b - \log (b-x) = a.c.t$, da die Schwankungen um den Mittelwerth keinem bestimmten Gesetz folgen. Auch zeigen andere Säuren ein vollkommen entsprechendes Verhalten, wie aus den nachfolgenden Tabellen hervorgeht. Die Spalten derselben enthalten nach einander 1) die Zeit t, 2) 3) und 4) die experimentell gefundenen Werthe x, sowie deren Mittel, 5) die Grösse $\log b - \log (b-x)$ in Brigg'schen Logarithmen, 6) den vorigen Werth, dividirt durch $t-1$, oder die Constante $\frac{1}{M}.c.a$, wo M der Modulus der Brigg'schen Logarithmen, 0,42429, ist.

Tab. III. Salpetersäure.

t	x			$\log b - \log (b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
15	81	91	86	273	19,5
35	191	203	197	655	19,3
60	318	321	320	1113	18,9
90	469	460	465	1739	19,5
120	586	586	586	2336	19,6
160	717	724	721	3116	19,1
200	837	842	840	3936	19,7
240	940	927	933	4724	19,7
300	1051	1052	1052	5918	19,7
400	1190	1183	1187	7932	19,9
540	1304	1285	1295	10757	19,9
∞	1411	1417	1414		19,53

Tab. IV. Chlorwasserstoffsäure.

15	81	86	84	264	18,9
35	—	199	199	660	19,5
60	324	321	323	1124	19,1
90	460	456	458	1701	19,1
120	587	580	584	2314	19,6
160	719	711	715	3063	19,3
200	834	842	838	3904	19,6
240	938	930	934	4685	19,6
300	1059	1035	1047	5850	19,5
400	1191	1175	1183	7878	19,7
540	1288	1277	1283	10362	19,1
∞	1411	1417	1414		19,36

Tab. V. Bromwasserstoffsäure.

15	87	89	88	278	20,0
35	201	203	202	670	19,7
60	332	349	341	1198	20,1
90	472	486	479	1791	20,1
120	599	614	607	2434	20,3
160	742	754	748	3260	20,5
200	855	867	861	4067	20,4
240	949	974	961	4921	20,6
300	1065	1084	1075	6180	20,7
400	1188	1210	1199	8153	20,4
540	1293	1310	1303	10969	20,3
∞	1418	1414	1416		20,28

Die Constanten der vier Säuren sind zufällig annähernd gleich; späterhin werden entsprechende Tabellen für andere Säuren mitgetheilt werden, aus denen hervorgeht, dass ganz enorme Verschiedenheiten derselben stattfinden; daselbst werde ich auch auf ihre Bedeutung zu sprechen kommen. Hier handelt es sich um den Nachweis, dass der Verlauf der Zersetzung, unabhängig von der Natur der Säure, derselben Formel entspricht; man darf ihn wohl als erbracht ansehen.

Ich habe es indessen doch nicht für überflüssig gehalten, die Formel nach bestimmten Richtungen schärfer zu prüfen, als durch die eben mitgetheilten Versuche möglich war. Aus ihr geht zunächst hervor, dass b und x einander proportional sein müssen, oder dass nach gleichen Zeiten gleiche Bruchtheile des gesammten Esters zersetzt werden, unabhängig davon, wie viel Ester zu Anfang da war. Die Gleichung lässt sich nämlich $\log \frac{b}{b-x} = act$ oder auch $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}} = act$ schreiben, woraus die Proportionalität von x und b unmittelbar folgt. Voraussetzung ist dabei, dass c und a unverändert bleiben, dass also dieselbe Säure in derselben Menge angewendet wird.

Um diese Beziehung zu prüfen, habe ich je 10 Ccm. normaler Salzsäure mit 2, 1, 0,5 und 0,3 Ccm. Methylacetat versetzt und jedesmal auf 15 Ccm. verdünnt. Die Temperatur betrug 25,2°; im Uebrigen entsprechen die Tabellen ganz den früheren; die Zeiten sind bereits corrigirt.

Tab. VI.

10 Ccm. Salzsäure, 2 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log (b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
30	402	398	400	726	24,2
60	733	726	730	1433	23,9
90	1024	1012	1018	2168	24,1
120	1255	1261	1258	2882	24,0
160	1527	1515	1521	3840	24,0
200	1746	1726	1736	4815	24,1
240	1919	1897	1908	5784	24,1

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log (b - x)$	Const.
300	2117	2106	2112	7328	24,4
360	2266	2258	2252	8827	24,5
420	2359	2347	2353	10362	24,6
480	2432	2424	2428	11938	24,9
∞	2602	2587 2591	2596		24,19

Tab. VII.

10 Ccm. Salzsäure, 1 Ccm. Methylacetat.

30	211	210	211	691	23,0
60	377	373	375	1319	22,0
90	523	527	525	1986	22,1
120	649	652	651	2628	21,9
160	793	797	795	3516	22,1
200	906	905	906	4342	21,7
240	1005	1002	1004	5229	21,8
300	1120	1122	1121	6615	22,0
360	1209	1206	1208	8041	22,2
420	1267	1257	1262	9245	22,0
480	1312	1315	1314	10757	22,5
∞	1432 1432	1435 1437	1434		21,96

Tab. VIII.

10 Ccm. Salzsäure, 0,5 Ccm. Methylacetat.

30	112	110	111	680	22,7
60	194	194	194	1267	21,1
90	271	265	269	1878	20,9
120	338	333	336	2510	20,9
160	414	410	412	3354	21,0
200	464	466	465	4056	20,3
240	522	516	519	4908	20,4
300	581	580	581	6162	20,5
360	627	627	627	7899	20,6
420	662	658	660	8601	20,5
480	691	689	690	10044	20,9
∞	769 768	768 764	766		20,71

Tab. IX.

10 Ccm. Salzsäure, 0,3 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
30	60	60	60	600	20,0
60	113	111	112	1192	19,9
90	163	157	160	1831	20,3
120	204	197	201	2457	20,5
160	247	243	245	3242	20,3
200	281	276	279	3969	19,8
240	311	307	309	4724	19,7
300	349	344	347	5939	19,8
360	379	373	376	7144	19,8
420	402	389	397	8327	19,8
480	414	411	413	9469	19,6
∞	469	460	466		19,99
	471	464			

Wie man sieht, ist die Proportionalität zwischen b und x keine strenge; der Mittelwerth der Constanten wird mit abnehmender Estermenge kleiner, statt unverändert zu bleiben. Es ist für

2	Ccm.	Methylacetat	die	Constante	24,19
1	„	„	„	„	21,96
0,5	„	„	„	„	20,71
0,3	„	„	„	„	19,99,

sie nimmt also nahe proportional der Estermenge ab. Doch ist diese Abnahme der Constanten nicht dadurch bedingt, dass die in einer gegebenen Zeit zersetzte Estermenge verhältnissmässig kleiner wird, wenn die anfängliche Menge des Esters abnimmt, denn es wird im Gegentheil in gleicher Zeit mehr als die Hälfte Ester in der 1 Ccm. enthaltenden Lösung gegenüber der mit 2 Ccm. zersetzt, sondern die Verminderung der Constanten liegt darin, dass der Endzustand einer um so weiter gehenden Zersetzung entspricht, je weniger Ester von Anfang an zugegen war. Es verbrauchten

2	Ccm.	Ester	25,96,	also	pro	Ccm.	12,98
1	„	„	14,34,	„	„	„	14,34
0,5	„	„	7,66,	„	„	„	15,32
0,3	„	„	4,66,	„	„	„	15,53.

Es nimmt also b und x gleichzeitig mit steigender Verdünnung des Esters zu, aber b schneller als x, wodurch eben die Constante abnimmt.

Zwischen den Endwerthen und den Constanten besteht die einfache Beziehung, dass sie umgekehrt proportional sind. Multiplicirt man die soeben gegebenen, auf 1 Ccm. bezogenen Endwerthe mit den entsprechenden Constanten, so erhält man übereinstimmende Produkte.

$$12{,}98 \times 24{,}19 = 313{,}9$$
$$14{,}34 \times 21{,}96 = 314{,}8$$
$$15{,}32 \times 20{,}71 = 317{,}8$$
$$15{,}53 \times 19{,}99 = 310{,}5$$
$$\text{Mittel: } 314{,}3$$

Daraus würde die empirische Relation folgen, dass bei verschiedenen anfänglichen Estermengen dem Ausdrucke $\log \frac{b}{b-x} = c.a.t$ noch ein durch das Verhältniss von ursprünglich vorhandener und schliesslich zersetzter Estermenge bestimmter Factor hinzuzufügen ist, wodurch derselbe die Form $\log \frac{b}{b-x} = c.a\frac{b}{\beta}.t$ erhält; β bedeutet darin die ursprünglich vorhandene gesammte Estermenge. Aus den oben mitgetheilten Daten für die anderen Säuren geht hervor, dass bei gleicher ursprünglicher Estermenge auch die schliesslich zersetzte Estermenge die gleiche ist, unabhängig von der Natur der Säure, so dass durch die eben besprochenen Verhältnisse die Vergleichbarkeit der mit verschiedenen Säuren erhaltenen Werthe der Constanten nicht leidet.

Indessen gilt diese Relation nur für den speciellen Fall. Ich habe, um sie zu prüfen, wachsende Antheile des Wassers durch gleiche Volume eines indifferenten Lösungsmittels, als welches ich Aceton benutzte, ersetzt und dadurch bei gleicher ursprünglicher Estermenge den „zersetzbaren" Antheil vermindert. Letzterer hängt, wie schon erwähnt, von dem chemischen Gleichgewicht zwischen Methylalkohol, Essigsäure, Methylacetat und Wasser ab und ändert sich mit jeder Aenderung der Verhältnisse.

Für jeden Versuch wurden 5 Ccm. zweifach normaler

Salpetersäure mit je 1, 2, 4, 6 und 8 Ccm. Aceton versetzt und nach Zusatz von 2 Ccm. Methylacetat auf 15 Ccm. verdünnt. Die Tabellen sagen das Weitere. Die Temperatur war 26°.

Tab. X. 5 Ccm. HNO_3 (0,5), 2 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	361	361	361	685	24,5
58	681	677	679	1397	24,1
88	956	950	953	2111	24,0
118	1196	1202	1199	2882	24,4
158	1457	1462	1460	3872	24,5
198	1671	1673	1672	4895	24,7
238	1843	1831	1837	5901	24,8
298	2018	2031	2025	7447	25,0
358	2167	2171	2169	9101	25,4
418	2250	2258	2254	10555	25,3
478	2314	2314	2314	11938	25,0
∞	2476	2465	2475		24,70
	2480	2480			

Tab. XI. 5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 1 Ccm. Aceton.

29	358	356	357	726	25,1
59	668	666	667	1481	25,1
89	924	919	922	2211	24,9
119	1149	1142	1146	2976	25,1
159	1391	1390	1391	3990	25,1
199	1585	1581	1583	5003	25,2
239	1746	1737	1742	6073	25,4
299	1920	1920	1920	7697	25,7
359	2044	2033	2039	9245	25,7
419	2131	2139	2135	11135	26,6
479	2198	2183	2191	12757	(26,6)
∞	2316	2310	2313		26,00
	2310	2314			

Tab. XII. 5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 2 Ccm. Aceton.

29	341	340	341	747	25,8
59	632	632	632	1506	25,6
89	870	—	870	2248	25,3
119	1080	1089	1085	3045	25,6
159	1309	1314	1312	4078	25,7
199	1494	1502	1498	5157	25,9
239	1641	1648	1645	6271	26,2

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
299	1802	1809	1806	7905	26,5
359	1921	1919	1920	9626	26,8
419	2008	2000	2004	11549	26,6
479	2060	2043	2052	13188	(27,5)
∞	2167	2143			26,00
	2174	2139	2156		

Tab. XIII. 5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 4 Ccm. Aceton.

29	308	302	305	773	26,6
59	553	551	552	1524	25,8
89	745	743	744	2218	25,6
119	937	943	940	3045	25,6
159	1140	1141	1141	4112	25,8
199	1286	1293	1290	5114	25,7
239	1413	1430	1417	6198	25,9
299	1561	1552	1557	7852	26,3
359	1661	1659	1660	9626	26,8
419	1744	1722	1733	11549	27,6
479	1782	1783	1783	13665	(28,5)
∞	1858	1864			26,09
	1872	1862	1864		

Tab. XIV. 5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 6 Ccm. Aceton.

29	255	254	255	762	26,3
59	472	465	469	1530	25,9
89	658	648	653	2314	26,0
119	806	797	802	3072	25,8
159	976	969	973	4145	26,1
199	1101	1082	1092	5100	25,7
239	1220	1211	1216	6364	26,6
299	1332	1315	1324	7878	26,4
359	1413	1403	1408	9626	26,8
419	1444	1454	1449	10757	25,7
479	1516	1506	1511	13565	(28,3)
∞	1596	1565			26,11
	1590	1578	1581		

Tab. XV. 5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 8 Ccm. Aceton.

29	207	205	206	762	26,3
59	378	376	377	1549	26,3
89	525	518	522	2336	26,3
119	649	641	645	3134	26,3
159	782	782	782	4237	26,6

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
199	867	872	870	5129	25,8
239	957	953	955	6216	26,1
299	1050	1046	1048	7852	26,3
359	1118	1115	1117	9586	26,7
419	1151	1148	1150	10809	25,9
479	1201	1199	1200	13565	(28,3)
∞	1260	1256	[1255]		26,26
	1250	1255			

Die in Klammern geschlossenen Zahlen sind nicht für den Mittelwerth benutzt worden.

Ich stelle zur Uebersicht die Werthe der Constanten mit denen von b und den Acetonmengen zusammen.

Aceton.	b	Const.
0	2475	24,70
1	2313	25,39
2	2156	26,00
4	1864	26,09
6	1581	26,11
8	1255	26,26

Wie man sieht, nehmen die Constanten nur ganz wenig zu, während die zersetzbare Estermenge b auf die Hälfte heruntergeht, beide Reihen sind also nicht entfernt umgekehrt proportional, wie früher. Die allgemeine Formel bleibt dabei immer anwendbar. Es verhält sich das acetonhaltige Gemenge so, als wäre ein gewisser, von der Menge des Acetons abhängiger Antheil des Esters vollständig ausser Action gesetzt. Die Beziehung zwischen der Menge des Acetons und dem Grenzwerth b ist eine sehr einfache: die Aenderung des letzteren ist proportional dem Acetonzusatz. Zieht man die Werthe von b von dem ersten, für die acetonfreie Lösung gefundenen 2475 ab, so erhält man folgende Vergleichstafel:

	Aenderung von b	
Acetonmenge.	im Ganzen.	für 1 Ccm. Aceton.
1	162	162
2	319	160
4	611	153
6	894	149
8	1220	153
		155

Das verhältnissmässig einfache Verhalten der acetonhaltigen Lösungen ist werthvoll für die Untersuchung solcher Säuren, die sich in Wasser nicht oder nur schwer lösen, während sie in Aceton löslich sind, wie z. B. die Mehrzahl der aromatischen Säuren.

Viel complicirter gestalten sich die Verhältnisse, wenn statt des Acetons Methylalkohol benutzt wird. Der letztere betheiligt sich wesentlich an der Herstellung des schliesslichen Gleichgewichts und hat daher einen tiefgehenden Einfluss auf den ganzen Zersetzungsvorgang. Ich gebe zunächst die Versuchsdaten, zu denen die Seite 460 gegebene Tabelle mit 5 Ccm. HNO_3 (0,5), 2 Ccm. Methylacetat hinzuziehen ist.

Tab. XVI.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 1 Ccm. Methylalkohol.

t	x			$\log b - \log (b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	342	347	345	809	28,9
58	643	647	645	1656	28,6
88	892	893	893	2510	28,6
118	1106	1106	1106	3410	28,9
138	1317	1339	1328	4579	29,0
198	1497	1499	1498	5800	29,3
238	1616	1630	1630	6946	29,2
298	1771	1767	1769	8861	29,7
358	1864	1861	1863	10757	30,1
418	1912	1906	1909	12147	29,1
478	1958	1960	1959	14437	(30,2)
∞	2029	2026			
	2039	2039	2033		29,14

Tab. XVII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 2 Ccm. Methylalkohol.

28	327	336	332	942	33,7
58	604	613	610	1925	33,2
88	848	838	841	2958	33,6
118	1000	1024	1012	3915	33,2
138	1201	1214	1208	5361	33,9
198	1340	1343	1342	6737	34,0
238	1441	1449	1445	8210	34,5
298	1542	1539	1541	10223	34,3

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
358	1603	1602	1603	12366	34,5
418	1629	1631	1630	13768	33,0
∞	1702	1701	[1703]		33,79
	1706	1702			

Tab. XVIII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 4 Ccm. Methylalkohol.

28	292	291	292	1232	44,0
58	522	515	519	2510	43,3
88	691	687	689	3799	43,2
118	829	819	824	5186	44,0
158	941	937	939	6861	43,4
198	1028	1022	1025	8761	44,2
238	1064	—	1064	11192	(47,1)
298	1130	1120	1125	13098	44,0
358	1153	1151	1152	15850	44,3
418	1170	1164	1167	18539	44,4
∞	1184	1176	[1183]		43,87
	1187	1181			

Tab. XIX.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 8 Ccm. Methylalkohol.

28	201	201	201	1952	69,8
58	333	341	337	4023	69,3
88	421	422	422	6180	70,2
118	475	477	476	8416	71,2
158	507	509	508	10655	67,4
198	523	535	529	13188	66,6
238	538	544	541	15686	65,9
298	540	553	547	17959	(60,4)
∞	553	552	[556]		68,63
	557	562			

Ich stelle wieder die Mengen des Methylalkohols, die Grenzwerthe b und die Constanten zusammen.

Methylalkohol.	Grenze b.	Const.
0	24,75	24,70
1	20,33	29,14
2	17,08	33,79
4	11,88	43,87
8	5,56	68,63

Eine Annäherung an die oben bei veränderlicher Estermenge gefundene umgekehrte Proportionalität zwischen b und Const. findet insofern statt, als beide Reihen in entgegengesetztem Sinne verlaufen, die Produkte nehmen jedoch stark ab. Eben so wenig findet zwischen b und der Menge des Methylalkohols eine einfache Beziehung statt. Von den Versuchen mit Aceton unterscheiden sich diese durch den viel stärkeren Einfluss des Zusatzes auf die Grenze und die Geschwindigkeitsconstante. Während die erstere dort durch 8 Ccm. Aceton noch nicht auf die Hälfte heruntergegangen war, ist sie hier durch die gleiche Menge Methylalkohol auf fast ein Fünftel reducirt; gleichzeitig hat die Geschwindigkeitsconstante um das $2^1/_2$fache zugenommen, während sie dort fast unverändert geblieben war.

Zu einer ausreichenden Erklärung dieser Gegensätze fehlen zur Zeit noch die Anhaltspunkte. Ich habe dieselben nicht zu beschaffen unternommen, da mich das zu weit geführt hätte, indem schon die Erledigung der Hauptfragen einen kaum zu bewältigenden Umfang von Versuchen beansprucht. Ich habe an ähnlichen Präliminarversuchen nur noch eine Reihe mit Aethylalkohol durchgeführt, um über die Anwendbarkeit dieses Körpers als Lösungs- und Verdünnungsmittel ein Urtheil zu gewinnen. A priori liess sich nämlich nicht entscheiden, ob sich derselbe dem indifferenten Aceton ähnlich verhalten, oder ob die chemische Analogie mit dem Methylalkohol einen entsprechenden, nur noch verwickelteren Einfluss auf die Zersetzungsverhältnisse zur Folge haben würde.

Die folgenden Versuche sind mit zweifach normaler Salpetersäure, wie die früheren, ausgeführt; die erste Reihe auf Seite 463 ist auch hier zu benutzen.

Tab. XX.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Methylacetat, 1 Ccm. Alkohol.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
31	383	387	385	804	25,9
61	683	687	685	1555	25,5

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
91	941	949	945	2336	25,7
121	1160	1171	1166	3125	25,8
161	1402	1413	1408	4202	26,1
201	1592	1597	1595	5258	26,2
241	1748	1775	1762	6478	26,9
301	1927	1935	1931	8239	27,3
361	2017	2024	2021	9547	26,4
421	2113	2115	2114	11549	27,5
481	2151	2169	2160	13010	27,1
	2261	2288			
∞	2259	2290	2274		26,40

Tab. XXI.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 2 Ccm. Alkohol.

31	352	372	362	835	26,9
61	646	647	647	1630	26,7
91	882	879	881	2411	26,5
121	1088	1092	1090	3251	26,9
161	1311	1313	1312	4365	27,1
201	1487	1490	1489	5528	27,5
241	1623	1626	1625	6696	27,8
301	1768	1768	1768	8416	28,0
361	1868	1870	1869	10177	28,2
421	1950	1957	1951	12596	29,9
481	1996	1996	1996	14685	30,0
	2070	2067			
∞	2069	2068	2069		

Tab. XXII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 4 Ccm. Alkohol.

32	306	312	309	872	27,2
62	541	553	547	1688	27,3
92	746	752	749	2526	27,5
122	919	920	920	3382	27,7
162	1098	1102	1100	5522	27,9
202	1242	1255	1248	5751	28,5
242	1354	1370	1362	7033	29,1
302	1470	1486	1478	8861	29,7
362	1557	1562	1560	10862	30,0
422	1644	1647	1646	15086	35,8
482	1650	1656	1653	15686	32,6
	1687	1710			
∞	1696	1705	1700		

Tab. XXIII.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 6 Ccm. Alkohol.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
32	237	246	242	872	27,3
62	437	438	438	1733	27,9
92	611	603	607	2644	28,7
122	746	742	744	3546	29,0
162	902	897	900	4881	30,1
202	1013	1010	1012	6198	30,7
242	1099	1113	1106	7721	31,9
302	1196	1193	1195	9072	30,1
362	1259	1251	1255	12441	34,4
422	1325	1327	1326	23979	56,9
482	1328	1330	1329	26990	56,0
∞	1331	1328			
	1338	1331	1332		

Tab. XXIV.

5 Ccm. HNO_3 ($^1/_2$), 2 Ccm. Ester, 8 Ccm. Alkohol.

32	204	201	203	969	30,3
62	359	364	362	1918	31,0
92	488	488	488	2857	31,0
122	598	591	595	3840	31,5
162	713	711	712	5272	32,5
202	806	803	805	6882	34,1
242	851	855	853	8013	33,1
302	937	930	934	11079	36,7
362	977	969	973	13979	38,7
422	1005	1027	1016	—	—
482	1039	1044	1042	—	—
∞	1007	1017			
	1016	1013	1013		

Bei den Versuchen mit Aethylalkohol zeigt sich eine neue Erscheinung: die allgemeine Formel beginnt ungültig zu werden. Dabei tritt eine bemerkenswerthe Anomalie auf: der Gang der Reaction kehrt sich um, und in Tab. XXIV ist sogar der nach 24 Stunden erreichte Grenzwerth b kleiner als der Werth, welchen x nach 8 Stunden aufweist, das heisst, nachdem die Zersetzung einen bestimmten Werth erreicht hat, beginnt eine Rückbildung von Ester. Wie weit dieselbe geht, habe ich nicht verfolgt.

Die Erklärung für dies sonderbare Verhalten ist leicht zu finden: es finden zwischen der frei gewordenen Essigsäure und dem Aethylalkohol Einwirkungen statt, welche zu einem neuen Gleichgewichtszustande zwischen diesen, Wasser und neu gebildetem Aethylacetat führen. Die entsprechende Reaction verläuft langsamer, als die Zerlegung des Methylacetats, sie setzt sich noch fort, nachdem die erstere schon abgelaufen ist, und die Superposition der beiden Vorgänge bringt die Umkehr im Verlaufe der x-Werthe hervor. In der That konnte namentlich in den alkoholreicheren Proben schon nach einigen Stunden der charakteristische Geruch des Essigäthers neben dem des Methylacetats wahrgenommen werden. Dass unter solchen Umständen die allgemeine Formel keine Geltung mehr beanspruchen kann, ist einleuchtend. Man kann die neue Reaction in die Geschwindigkeitsgleichung einführen, wenn man einen entsprechenden Ausdruck $\gamma\alpha x$ hinzufügt, wo α die Menge des Alkohols, x wie oben die der Essigsäure und γ einen Factor bedeutet, welcher die Geschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen Essigsäure und Alkohol zum Ausdruck bringt. Man erhält somit: $\frac{dx}{dt} = ca(b-x) + \gamma\alpha x$; die Integration ergiebt: $\log\frac{cab}{cab-(ca-\gamma\alpha)x} = (ca\gamma\alpha)t$, oder abgekürzt: $\log\frac{\beta}{\beta-x} = ca\frac{b}{\beta}t$, wo $\beta = b\frac{ca}{ca-\gamma\alpha}$. Es wird also für die Zersetzung bei Gegenwart von Aethylalkohol eine der früheren ähnliche Gleichung gelten, bei der nur der Grenzwerth b durch einen neuen, β, ersetzt werden muss.

Ich habe mich überzeugt, dass in der That die so modificirte Gleichung die Beobachtungen genau wiedergiebt, indem ich durch Versuche einen Werth ermittelte, welcher statt des gefundenen $b = 1013$ den Quotienten $\frac{\log b - \log(b-x)}{t}$ constant machte. Es ergab sich für Tab. XXIV $\beta = 1070$, und mittelst desselben erhielt ich folgende Neuberechnung der Versuche mit 8 Ccm. Alkohol:

Tab. XXIVa. $\beta = 1070$.

t	$\log \beta - \log (\beta - x)$	Const.
32	915	29,5
62	1791	29,4
92	2644	29,0
122	3526	29,1
162	4768	29,6
202	6073	30,2
242	6925	28,7
302	8962	29,8
362	10458	29,0
422	13009	30,9
482	14437	30,1
		29,57

Ich habe diese Rechnungen nicht weiter verfolgt, weil bei den angeführten Versuchen die zweite Reaction bei Weitem nicht ihr Ende erreicht hatte, und der beobachtete Schlusswerth somit keinem Gleichgewichtszustande entspricht, so dass sich die neue Constante γ nicht beobachten liess. Vorläufig mag die Erkenntniss genügen, dass durch eine Correction in dem angedeuteten Sinne thatsächlich eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erzielt werden kann. Trotzdem wird die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel zu vermeiden sein, da dieselbe eine Reihe von Complicationen mit sich bringt, die relativ um so bedeutender werden, je schwächer die Säure ist und je länger daher der Versuch dauert.

Endlich mögen noch einige Versuche erwähnt werden, welche unter sonst gleichen Verhältnissen mit wechselnden Säuremengen ausgeführt wurden. In Wechselwirkung traten 10, 5, 2 und 1 Ccm. normaler Salzsäure mit 1 Ccm. Methylacetat, das Ganze, wie immer, auf 15 Ccm. verdünnt.

Tab. XXV.

10 Ccm. HCl(1), 1 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	199	193	196	665	23,8
58	367	375	371	1361	23,5
88	533	537	535	2132	24,2

t	x			$\log b - \log (b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
118	652	656	654	2798	23,7
138	812	811	812	3862	24,4
198	918	920	919	4776	24,1
238	1016	1014	1015	5817	24,5
298	1120	1117	1119	7282	24,5
358	1188	—	1188	8665	24,2
418	1238	1240	1239	10000	24,0
478	1280	1286	1283	11675	24,4
∞	1377	1377	[1377]		24,12
	1376	1376			

Tab. XXVI.

15 Ccm. HCl (1), 1 Ccm. Methylacetat.

60	201	202	202	680	11,33
120	378	378	378	1379	11,49
180	519	526	523	2048	11,37
240	650	653	652	2741	11,43
300	756	761	759	3420	11,40
360	851	854	853	4112	11,43
480	1005	1007	1006	5575	11,62
600	1114	1119	1118	7055	11,76
660	1157	1158	1158	7747	11,73
840	1247	1253	1250	9914	11,80
900	1260	1268	1264	10362	11,51
∞	1390	1390	[1392]		11,53
	1397	1390			

Tab. XXVII.

2 Ccm. HCl (1), 1 Ccm. Methylacetat.

120	—	164	164	545	4,50
240	303	304	304	1073	4,47
360	432	429	431	1612	4,48
480	548	550	549	2182	4,55
600	647	643	645	2708	4,51
660	696	690	693	3002	4,55
900	847	847	847	4078	4,53
1440	1083	1090	1087	6615	4,60
1800	1188	1196	1192	8477	4,71
1920	1237	1248	1243	9747	(5,07)
2880	1337	1336	1337	14202	(4,93)
∞	1384	1392	[1390]		4,54
	1391	1393			

Tab. XXVIII.

1 Ccm. HCl(1), 1 Ccm. Methylacetat.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
300	197	203	200	669	2,23
600	367	372	370	1337	2,21
900	513	513	513	1986	2,21
1440	726	729	723	3161	2,20
1620	793	789	791	3625	2,24
1920	876	871	874	4260	2,22
2100	927	925	926	4711	2,24
2880	1086	1088	1087	6536	2,27
3540	1176	1180	1178	8041	2,27
4320	1252	1239	1246	9666	2,24
4920	1298	1299	1299	11487	(2,33)
∞	1395	1398			2,233
	1400	1400	1398		

Nach der Gleichung $\log \frac{b}{b-x} = c.at$ müsste die Constante der Säuremenge a proportional sein. Stellen wir die Werthe der Constanten $c.a$ zusammen, so erhalten wir:

Salzsäure.	Const.	Verhältniss.
10	24,12	2,412
5	11,53	2,306
2	4,54	2,270
1	2,233	2,233

Die Geschwindigkeit nimmt also mit steigender Verdünnung etwas schneller ab, als die Säuremenge, was wohl aus der Schwächung der Säure durch die zunehmende Wassermenge erklärt werden kann. Indessen ist dieser Einfluss nicht gross; eine Verdünnung auf das Zehnfache bringt eine Geschwindigkeitsabnahme um etwa 7,5 Proc. hervor, wobei die Aenderung proportional dem Gehalt erfolgt, wie nachstehende kleine Tabelle ausweist:

Beobachtet.	Berechnet.
2,412	2,412
2,306	2,316
2,270	2,252
2,333	2,333

Dies Verhalten ist insofern von Bedeutung, als es gestattet, Beobachtungen mit nicht völlig äquivalenten Säurelösungen auf einander zu reduciren.

II.

Nachdem ich mich über den allgemeinen Charakter der Vorgänge bei der katalytischen Zersetzung des Methylacetats durch freie Säuren unterrichtet hatte, ging ich daran, den Einfluss zu studiren, welchen die Natur der Säuren auf die Geschwindigkeit der Reaction ausübt. Durch Ueberlegungen ganz ähnlicher Art, wie die in meiner ersten Abhandlung [1]) dargelegten, geleitet, erwartete ich Geschwindigkeitsgrössen, die den Quadraten der relativen Affinitäten proportional sind; die alsbald mitzutheilenden Versuchsresultate werden zeigen, wie weit die Erwartung durch die Erfahrung gerechtfertigt worden ist.

Die Versuche sind sämmtlich mit nahezu normalen Lösungen der Säuren ausgeführt worden, von denen je 10 Ccm. mit 1 Ccm. nicht ganz alkoholfreien Methylacetats versetzt und mit Wasser auf 15 Ccm. verdünnt wurden. Die Flüssigkeit wurde in kleine Fläschchen übergeführt und nach dem Verschluss mit paraffinirten Korkstopfen in den Thermostaten gebracht, welcher eine Temperatur von 26° hatte. Von Zeit zu Zeit entnahm ich 1 Ccm. der Lösung und bestimmte deren Säuregehalt durch Titriren mit etwa $^1/_{20}$ normalem Barytwasser und Phenolphtaleïn. Die Mittelwerthe der Constanten sind in den nachfolgenden Tabellen für die geringen Abweichungen der Säurelösungen von der normalen Concentration corrigirt worden.

1. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff.

Tab. XXIX. Chlorwasserstoff.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	199	193	196	665	23,8
58	367	375	371	1361	23,5

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 35 (1883).

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
88	533	537	535	2132	24,2
118	652	656	654	2798	23,7
138	812	811	812	3862	24,4
198	918	920	919	4776	24,1
238	1016	1014	1015	5817	24,5
298	1120	1117	1119	7282	24,5
358	1188	—	1188	8665	24,2
418	1238	1240	1239	10000	24,0
478	1280	1286	1283	11675	24,4
					24,12
∞	1377	1377	1377		
	1376	1376			

Tab. XXX. Bromwasserstoff.

28	192	197	195	665	23,8
58	368	370	369	1361	23,5
88	525	526	526	2097	23,8
118	655	658	657	2832	24,0
138	797	798	798	3778	23,9
198	910	915	913	4750	24,0
238	1015	1009	1012	5800	24,4
298	1106	1118	1112	7212	24,2
358	1184	1186	1185	8633	24,1
418	1227	1238	1233	9914	23,7
478	1277	1267	1272	11308	23,7
					23,94
∞	1377	1369	1373		corr. 23,70
	1376	1370			

Tab. XXXI. Jodwasserstoff.

33	216	229	223	733	23,4
63	387	390	389	1457	23,1
93	531	534	533	2147	23,1
123	657	658	658	2857	23,2
160	783	789	786	3716	23,2
200	897	906	902	4685	23,4
240	972	973	973	5406	23,5
300	1100	1103	1102	7122	23,7
360	1170	1176	1173	8477	23,5
420	1232	1232	1232	10088	(24,0)
480	1262	1268	1265	11249	23,4
					23,41
∞	1360	1372	1367		corr. 23,33
	1364	1370			

Der Jodwasserstoff wurde gegen Oxydation durch eine Spur Schwefelwasserstoff in der Atmosphäre der Flasche geschützt. Wie man sieht, sind die Geschwindigkeiten bei den drei Halogenwasserstoffsäuren sehr wenig verschieden; sie nehmen mit zunehmendem Atomgewicht in geringem Grade ab. Reducirt man sie auf HCl = 100, so folgt HBr = 98,3 und HJ = 96,3, und die Quadratwurzeln verhalten sich wie 100 : 99,1 : 98,1. Thomsen hat auf thermochemischem Wege die Affinitätsverhältnisse 100 : 89 : 79 gefunden[1]); ich bin jedoch schon früher durch (nicht publicirte) volumchemische Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass Bromwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure in Bezug auf Affinität nur ganz wenig nachsteht und nicht so viel, wie Thomsen angiebt. Auch die Versuche mit Acetamid gaben eine der Salzsäure ganz nahe stehende Affinität für Bromwasserstoff. Die Grenzen nehmen mit zunehmendem Atomgewicht um ein Geringes ab, weil die Wassermenge in 15 Ccm. um so geringer wird, je mehr Raum die Säure beansprucht, und der geringeren Wassermenge entsprechend etwas mehr Ester der Zersetzung entgeht. Bei Verwendung gleicher Wassermengen auf äquivalente Säuremengen würden diese Unterschiede wahrscheinlich ganz wegfallen.

2. Salpetersäure und Chlorsäure.

Tab. XXXII. Salpetersäure.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
28	181	182	182	620	22,2
58	350	345	348	1275	22,0
88	498	496	497	1952	22,2
118	616	619	618	2596	22,0
158	766	757	762	3516	22,2
198	878	886	882	4461	22,5
238	949	965	957	5186	21,8
298	1075	1073	1074	6615	22,2
358	1151	1163	1157	8041	22,5

[1]) Pogg. Ann. 138, 203 (1869).

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
418	1208	1212	1210	9245	22,1
478	1271	1263	1267	11135	(23,3)
∞	1373	1372	1373		22,17
	1372	1374			corr. 22,06

Tab. XXXIII. Chlorsäure.

28	187	191	189	590	(21,1)
58	354	357	356	1302	22,4
88	504	505	505	1986	22,6
118	632	636	634	2684	22,7
158	775	775	775	3605	22,8
198	888	883	886	4486	22,7
238	985	985	985	5467	23,0
298	1089	1086	1088	6799	22,8
358	1171	1171	1171	8297	23,2
418	1223	1221	1222	9547	22,8
478	1263	1267	1265	11024	23,1
∞	1374	1371	1375		22,81
	1377	1378			corr. 22,78

Für Salzsäure = 100 werden die Geschwindigkeiten $HNO_3 = 91{,}5$ und $HClO_3 = 94{,}4$, und die Quadratwurzeln 95,7 und 97,2. Beide Säuren erscheinen etwas schwächer als Salzsäure und von einander sehr wenig verschieden. Es ist merkwürdig, wie wenig Unterschied es macht, ob in beiden analog zusammengesetzten Säuren an die Stelle des stark elektronegativen Chlors der elektronegative Stickstoff tritt. Noch auffallender aber ist es, dass die Chlorsäure, welche neben den Elementen der Chlorwasserstoffsäure noch drei Atome Sauerstoff enthält, nicht dieser Anhäufung von elektronegativen Bestandtheilen entsprechend, viel stärker sauer ist, als die Salzsäure, sondern sogar ein wenig schwächer. Ich muss hinzufügen, dass dieselben Beziehungen sich für die Wirkung dieser Säuren auf Calciumoxalat zeigen, so dass wir es keineswegs mit Anomalien zu thun haben, welche der eben untersuchten Reaction angehören.

3. Schwefelsäure und ihre Derivate.

Tab. XXXIV. Schwefelsäure, H_2SO_4.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
60	225	237	231	794	13,23
120	419	426	423	1586	13,22
180	573	583	578	2358	13,10
240	729	715	722	3215	13,40
300	825	832	829	3915	13,05
360	918	923	919	4776	13,27
480	1063	1072	1068	6459	13,45
600	1163	1168	1166	8097	13,33
720	1225	1225	1225	9508	13,21
840	1291	1294	1293	12007	(14,29)
					13,23
∞	1383	1381			
	1379	1378	[1380]		corr. 13,19

Tab. XXXV. Methylschwefelsäure, $HO.SO_2.OCH_3$.

28	197	196	197	675	24,1
58	378	372	375	1385	23,9
88	538	532	535	2147	24,4
118	655	657	656	2823	23,9
158	799	798	799	3788	24,0
198	915	910	913	4750	24,0
228	960	987	974	5376	23,6
298	1112	1122	1117	7328	24,6
358	1185	1182	1184	8633	24,1
418	1241	1243	1242	10289	24,6
478	1280	1280	1280	11805	24,6
					24,25
∞	1363	1370			
	1373	1367	[1371]		corr. 24,30

Tab. XXXVI. Aethylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_2H_5$.

33	226	223	225	783	23,7
63	398	392	395	1487	23,6
93	538	539	539	2182	23,5
123	671	668	670	2941	23,9
200	906	912	909	4763	23,8
230	977	983	980	5498	23,9
300	1105	1108	1107	7258	24,2
364	1179	1182	1181	8729	24,3
420	1232	1231	1232	10177	24,3
480	1273	1272	1273	11805	(24,6)
					23,91
∞	1362	1367			
	1360	1368	[1364]		corr. 23,80

Tab. XXXVII. Propylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_3H_7$.

t	x I.	x II.	x Mittel.	$\log b - \log(b-x)$	Const.
29	196	201	198	675	23,3
59	372	371	372	1385	23,5
89	518	522	520	2090	23,5
119	649	649	649	2815	23,7
139	786	791	789	3757	23,6
199	901	906	904	4724	23,7
229	980	978	979	5498	24,0
299	1094	1092	1093	7055	23,6
359	1170	1167	1169	8477	23,5
419	1236	1218	1227	10044	23,9
479	1256	1259	1258	11192	(23,3)
∞	1362	1362	1362		23,63
	1363	1360			corr. 23,63

Tab. XXXVIII. Isobutylschwefelsäure, $HO.SO_2.OC_4H_9$.

29	198	201	199	685	23,6
59	367	366	367	1361	23,1
88	501	518	510	2034	22,9
119	644	649	647	2798	22,5
159	789	784	787	3737	23,5
199	900	895	898	4660	23,4
229	976	967	972	5421	23,7
299	1095	1096	1096	7077	23,7
359	1170	1167	1169	8447	23,5
419	1224	1219	1222	9830	23,5
479	1265	1283	1274	11805	(24,6)
∞	1362	1364	1364		23,44
	1364	1365			corr. 23,41

Tab. XXXIX. Amylschwefelsäure.

29	193	195	194	670	23,1
59	355	363	359	1337	22,7
89	506	514	510	2045	23,0
119	633	642	638	2774	23,3
159	766	770	768	3645	22,9
199	878	888	883	4584	23,0
229	952	958	955	5317	23,2
299	1077	1083	1080	6968	23,3
359	1152	1152	1152	8792	23,1
419	1202	1211	1207	9706	23,2
479	1255	1250	1253	11367	(23,7)
∞	1350	1361	1352		23,08
	1345	1352			corr. 23,08

Tab. XL. Aethylsulfonsäure, $HO.SO_2.C_2H_5$.

t	x			$\log b - \log(b-x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
33	211	222	217	752	22,8
63	393	392	393	1481	23,5
93	539	536	538	2181	23,5
123	661	661	661	2890	23,5
160	796	801	799	3840	24,0
200	910	905	908	4776	23,9
230	978	978	978	5498	23,8
300	1101	1106	1104	7212	24,0
360	1179	1172	1176	8665	24,0
420	1237	1235	1236	10362	(24,7)
480	1262	1267	1265	11487	23,9
	1359	1363			23,61
∞	1363	1357	1361		corr. 23,61

Tab. XLI. Isäthionsäure, $HO.SO_2.C_2H_4OH$.

29	193	193	193	665	(23,0)
59	377	364	371	1391	23,6
89	522	517	520	2104	23,6
119	657	647	652	2848	23,9
159	795	774	785	3768	23,7
199	899	894	897	4711	23,7
229	974	961	968	5436	23,7
299	1090	1077	1084	6990	23,4
359	1160	1155	1158	8386	23,4
419	1213	1205	1209	9664	23,1
479	1252	1244	1248	11024	(23,0)
	1355	1357			23,57
∞	1356	1353	1355		corr. 23,57

Tab. XLII. Benzolsulfonsäure, $HO.SO_2.C_6H_5$.

33	225	225	225	786	23,8
63	384	386	385	1451	23,0
93	536	538	537	2197	23,6
123	654	655	655	2874	23,4
160	793	787	790	3809	23,7
200	900	898	899	4737	23,7
230	976	976	976	5544	24,1
300	1099	1098	1099	7258	24,2
360	1172	1169	1171	8697	24,2
420	1238	1234	1236	10605	(25,3)
480	1270	1261	1266	11938	25,0
	1350	1355			23,90
∞	1353	1357	1354		corr. 23,94

Ich stelle die gefundenen Geschwindigkeiten und ihre Quadratwurzeln, bezogen auf HCl = 100, zunächst zusammen:

Schwefelsäure	54,66	73,93
	(109,32)	(104,56)
Methylschwefelsäure	100,74	100,37
Aethylschwefelsäure	98,67	99,33
Propylschwefelsäure	97,96	98,98
Isobutylschwefelsäure	97,06	98,53
Amylschwefelsäure	95,69	97,82
Aethylsulfonsäure	97,88	98,94
Isäthionsäure	97,75	98,87
Benzolsulfonsäure	99,09	99,54

Es fällt zunächst auf, dass die Schwefelsäure schwächer erscheint, als ihre Derivate, in denen Hydroxyl oder Wasserstoff durch nahezu indifferente, aber eher basische als saure Radicale vertreten ist. Doch ist nicht zu vergessen, dass die Geschwindigkeiten auf acidimetrisch äquivalente Mengen bezogen sind, dass also $^1/_2\,H_2SO_4$ mit $HO.SO_2.OCH_3$ u. s. w. verglichen ist. Zieht man moleculare Mengen in Betracht, so sind die Zahlen für Schwefelsäure zu verdoppeln, resp. mit $\sqrt{2}$ zu multipliciren und erlangen dadurch Werthe, welche alle anderen übersteigen; ich habe sie in Klammern beigesetzt.

Wie man sieht, übt die Substitution des Wasserstoffs in einem Hydroxyl der Schwefelsäure durch Alkoholradicale nur einen sehr geringen Einfluss auf die Stärke der Säure aus, doch lässt sich eine Abnahme derselben mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nicht verkennen; die Geschwindigkeit nimmt zwischen der Methyl- und Amylschwefelsäure von 100,74 bis auf 95,69 stetig ab. Wird Hydroxyl substituirt, so übt das eintretende Radical gleichfalls seinen Einfluss aus; das elektro-positivere Aethyl schwächt die Säure mehr, als das negativere Phenyl, wie aus den Zahlen 97,88 und 99,09 hervorgeht. Dass die Isäthionsäure schwächer erscheint, als die Aethylsulfonsäure, trotzdem sie Oxäthyl statt Aethyl enthält, glaube ich einem Versuchsfehler zuschreiben zu müssen; der Unterschied beträgt nur wenig mehr, als ein

Tausendstel. Doch ist bemerkenswerth, dass sie jedenfalls der isomeren Aethylschwefelsäure nachsteht; das Sauerstoffatom des Oxäthyls hat somit einen geringeren Einfluss auf die Vertretbarkeit des zweiten Hydroxylwasserstoffs, als das mit dem Sulfoxyl unmittelbar verbundene der Aethylschwefelsäure. Die Bedeutung des letzteren macht sich auch beim Vergleich von Aethylschwefelsäure mit Aethylsulfonsäure geltend, indem die zweite merklich schwächer ist als die erste.

4. Einbasische Carbonsäuren.

Ein grosser Theil der hier zu besprechenden Säuren konnte nicht bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes beobachtet werden, da die Reactionsgeschwindigkeit eine zu geringe war. Ich habe für dieselben angenommen, dass die schliesslich zersetzte Estermenge unabhängig von der Natur der Säure ist und rund 1370 in meinen Einheiten beträgt. Die wirklich beobachteten Grenzwerthe sind bei den schwächeren Säuren meist etwas niedriger; dies rührt aber von einer Fehlerquelle her, die, bei starken Säuren unmerklich, bei schwachen zunehmend mehr Einfluss hat. Der Verschluss durch paraffinirte Korkstopfen hält für einige Tage vollkommen dicht; für Zeiten, die sich nach Wochen und Monaten beziffern, gestattet er dagegen eine geringe Diffusion des Methylacetats. Eingeschliffene Stopfen haben sich, wenn der Schliff nicht ganz vorzüglich ist, noch weniger bewährt; ganz exacte Versuche werden sich nur in zugeschmolzenen Gläsern ausführen lassen. Ich habe um so eher auf diese beträchtliche Complication des Verfahrens verzichten zu können geglaubt, als die sehr starken Schwankungen des Gasdrucks, denen das inmitten der Stadt belegene Laboratorium während der Zeit meiner Versuche in besonders hohem Maasse ausgesetzt war, das Constanterhalten der Temperatur für längere Zeit nahezu unmöglich machten und mich wiederholt nöthigten, angefangene Versuchsreihen zu verwerfen.

Ferner macht sich bei den schwächeren Säuren der Einfluss eines Umstandes geltend, dem beim Ansatz der Geschwindigkeitsgleichung nicht Rechnung getragen ist. Es ist dort die Menge der Säure a constant gesetzt; durch die

Reaction wird jedoch eine beständig zunehmende Menge Essigsäure frei, welche ihrerseits auch zersetzend wirkt. Die Geschwindigkeitsgleichung wäre unter Berücksichtigung dieses Umstandes umzuformen in $\frac{dx}{dt} = (c.a + \gamma x)(b - x)$, wo zur constanten Säuremenge a die der Zersetzung proportionale Essigsäuremenge x mit dem Geschwindigkeitsfactor γ hinzuzufügen ist. Die Integration ergiebt:

$$\log\left(\frac{b}{b-x} \cdot \frac{ca + \gamma x}{ca}\right) = (ca + \gamma b)t.$$

Verschwindet hierbei γ, so resultirt wieder die bisher benutzte einfache Gleichung. Setzt man $\frac{\gamma}{ca} = \beta$, so lässt sich die Gleichung übersichtlich schreiben:

$$\log \frac{b}{b-x}(1 + \beta x) = ca(1 + \beta b)t.$$

Tab. XLIII. Essigsäure, $HO.CO\,CH_3$.

t	x			$\log \frac{b(a+x)}{a(b-x)}$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
7200	195	195	195	621	0,0863
14400	377	377	377	1227	0,0853
21600	545	539	542	1811	0,0839
28800	683	691	687	2380	0,0827
34560	780	786	783	2808	0,0812
43200	913	909	911	3460	0,0802
					0,0833

Für Essigsäure vereinfacht sich die eben gegebene Gleichung, da $c = \gamma$, zu $\log \frac{b}{b-x} \cdot \frac{a+x}{a} = c(a + b)t$. Man sieht an den stetig abnehmenden Werthen der letzten Columne, welche nach der Theorie constant sein müssten, den Einfluss der allmählichen Verdunstung, welche das Methylacetat während der 30tägigen Versuchsdauer erfahren hat. Ich habe dennoch das Mittel genommen, weil alle Versuche, auf deren Berechnung die Geschwindigkeitsconstante der Essigsäure von Einfluss ist, mit demselben Fehler behaftet sind.

Um den für Essigsäure gefundenen Geschwindigkeitscoëfficienten für die Berechnung der den anderen Säuren

gehörigen zu verwerthen, müsste man diese bereits kennen, da in die Gleichung das Verhältniss der beiden $\frac{\gamma}{c}$ eingeht. Es lässt sich indessen leicht aus einigen Beobachtungen ein angenäherter Werth für c berechnen, mit dem man die eigentliche Rechnung ausführt. Indem man den hierbei ermittelten genaueren Werth von c in $\frac{\gamma}{c}$ einführt und die ganze Rechnung wiederholt, gelangt man zu einem besseren Werth und kann durch Fortsetzung dieses Verfahrens die Annäherung beliebig weit treiben. Ich habe mich der mehr erwähnten Fehlerquellen wegen mit der ersten Annäherung begnügt.

Tab. XLIV. Ameisensäure, HO.COH.

t	x			l	$ca + \gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
1440	134	132	133	558	0,388
2880	263	259	261	1135	0,394
5760	487	479	483	2297	0,399
8640	672	658	665	3424	0,396
11520	812	808	810	4539	0,394
14400	917	916	917	5553	0,386
17280	1022	1026	1024	6785	0,393
21600	1139	1132	1136	8566	0,396
25920	1173	1156	1165	9184	(0,354)
30240	1223	1244	1234	11010	(0,364)
36000	1297	1282	1290	13375	(0,372)
					0,397

$\beta = 0{,}000202$, const. $= 0{,}316$.

Die Rechnung ist so geführt worden, dass zunächst $b = 1370$ angenommen, und der Ausdruck $\log \frac{b}{b-x}$ berechnet wurde. Aus diesen Werthen wurde annähernd $c \cdot a = 0{,}31$ gefunden, woraus, da $a = 1338$ und γa aus Tab. XLIII $= 0{,}0833$ ist, $\beta = \frac{\gamma}{ca} = 0{,}000202$ folgt. Da weiter

$$\log \frac{b}{b-x}(1 + \beta x) = \log \frac{b}{b-x} + \log (1 + \beta x)$$

ist, so wurde $\log (1 + \beta x)$ berechnet; die Summe beider ist

in der Tabelle unter l verzeichnet. Der Quotient der letzteren, dividirt durch die in Minuten angegebene Zeit t oder die Grösse $ca + \gamma b$ ist in der letzten Columne gegeben; durch Subtraction des Werthes $\gamma b = 0{,}0810$ von dem Mittelwerth derselben folgt schliesslich die mit den früheren Constanten vergleichbare Grösse const. $= ca$.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die oben entwickelte Theorie die Thatsachen gut wiedergiebt. Die drei letzten Beobachtungen, welche nach 18, 21 und 25 Tagen angestellt worden sind, ergeben zu kleine Werthe, wie nach dem früher Gesagten zu erwarten war. Bei Nichtberücksichtigung des Einflusses der Essigsäure erhält man die Constanten, wie natürlich, steigend; ihr Mittelwerth ist 0,337, also etwa um 7 Proc. zu hoch. Man sieht hieraus, dass die Einführung der Correction in die weiter oben mitgetheilten Versuche mit den starken Säuren, deren Geschwindigkeit die der Ameisensäure um das 80fache übertrifft, unnöthig ist, da sie die Werthe noch nicht um $^1/_{1000}$ ändern würde.

Die folgenden Tabellen sind, so weit das erforderlich war, nach der oben angegebenen Art berechnet worden und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterung. Ich bemerke nochmals, dass der Endzustand in den wenigsten Fällen erreicht wurde, und daher für denselben der Mittelwerth der früheren Bestimmungen, 1370, angenommen wurde. Dadurch sind die letzten Zahlen immer etwas zu klein ausgefallen und daher nicht in den Mittelwerth aufgenommen worden.

Tab. XLV. Propionsäure, $HO.COC_2H_5$.

t	x			l	$ca + \gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
7200	165	157	161	1071	0,1627
14400	316	310	313	2266	0,1573
21600	464	456	460	3368	0,1559
28800	590	580	585	4355	0,1513
34560	684	682	683	5195	0,1503
43200	807	817	812	6410	0,1485
					0,1543

$\beta = 0{,}00092$, const. $= 0{,}0733$.

Tab. XLVI. Buttersäure, $HO.COC_3H_7$.

t	x			l	$ca+\gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
7200	160	157	159	1153	0,1600
14400	314	311	313	2266	0,1573
21600	458	469	464	3400	0,1575
28800	589	580	585	4214	0,1462
34560	676	685	681	5172	0,1498
43200	796	822	809	6372	0,1476
					0,1531

$\beta = 0{,}000962$, const. $= 0{,}0721$.

Tab. XLVII. Isobuttersäure, $HO.COC_3H_7$.

7200	138	152	140	1017	0,1413
14400	282	318	300	2173	0,1508
21600	421	461	441	3223	0,1493
28860	553	591	572	4254	0,1477
34560	636	680	658	4943	0,1430
43200	760	805	783	6112	0,1415
					0,1456

$\beta = 0{,}000962$, const. $= 0{,}0646$.

Tab. XLVIII. Monochloressigsäure, $HO.COCH_2Cl$.

180	54	54	54	173	(0,961)
1571	422	422	422	1599	1,017
3206	737	741	739	3363	1,049
3300	745	751	748	3429	1,038
3424	772	773	773	3605	1,053
4313	882	873	878	4449	1,031
4740	928	928	928	4908	1,035
5775	1032	1027	1030	6055	1,049
6187	1045	1051	1048	6289	1,017
13283	1275	1297	1286	12147	(0,915)
					1,036

Tab. XLIX. Dichloressigsäure, $HO.COCHCl_2$.

240	351	354	353	1296	5,40
360	497	492	495	1945	5,40
480	626	624	625	2644	5,51
600	727	723	725	3270	5,45
840	909	905	907	4711	5,61
1370	1126	1126	1126	7496	5,47
1440	1171	1177	1174	8446	5,86

t	x			l	$\alpha a + \gamma b$
	I.	II.	Mittel.		
1620	1208	1202	1205	9208	5,68
1800	1238	1237	1238	10177	5,65
2010	1274	1280	1277	11675	(5,81)
					5,56
∞	1366	1373	1370		
	1365	1377			

Tab. L. Trichloressigsäure, $HO.COCCl_3$.

60	268	278	273	969	16,41
120	495	489	492	1945	16,35
180	676	672	674	2958	16,51
240	812	813	813	3936	16,46
300	924	924	924	4908	16,41
360	1010	1008	1009	5850	16,29
440	1110	1109	1110	7305	16,65
480	1146	1145	1146	7986	16,68
600	1224	1219	1222	9872	16,46
720	1275	1267	1271	11739	16,32
840	1325	1307	1316	14685	(17,50)
					16,45
∞	1367	1358			
		1361	1363		
	1367	1362			

Tab. LI. Milchsäure, $HO.COC_2H_4OH$.

1440	96	99	98	439	0,305
2880	183	191	187	859	0,299
5760	361	373	367	1768	0,307
8640	526	532	529	2701	0,313
11520	643	655	649	3503	0,304
14400	743	757	750	4230	0,294
17280	843	858	851	5090	0,295
21600	957	975	966	6288	0,291
28800	1087	1087	1087	8023	0,271
34560	1143	1179	1161	9411	(0,272)
43200	1219	1228	1224	11034	(0,256)
					0,2982

$\beta = 0{,}000282$, const. $= 0{,}2172$.

Tab. LII. Oxyisobuttersäure, $HO.COC_3H_6OH$.

1440	102	110	106	442	0,307
2880	201	203	202	873	0,303
5760	382	378	380	1743	0,303
8640	539	542	541	2650	0,307

t	x			l	$\alpha a + \beta b$
	I.	II.	Mittel.		
11520	681	671	686	3537	0,307
12960	736	728	732	3869	0,299
14400	771	798	785	4370	0,303
17280	868	895	882	5228	0,303
23040	1013	1033	1023	6814	0,296
					0,3031

$\beta = 0{,}000211$, const. $= 0{,}2221$.

Tab. LIII. Trichlormilchsäure, $HO.COC_2HCl_3(OH)$.

1420	562	560	561	2385	1,680
1782	667	675	671	3035	1,702
1920	704	718	711	3298	1,716
2048	762	767	765	3684	1,799
2843	915	917	916	4941	1,738
3050	947	960	954	5328	1,755
4623	1162	1166	1164	8430	1,830
6091	1270	1266	1268	11517	(1,890)
7200	1313	1306	1310	13781	(1,915)
					1,746

$\beta = 0{,}0000388$, const. $= 1{,}665$.

Tab. LIV. Brenztraubensäure, $HOCO.C_2OH_3$.

1454	563	560	562	2321	1,596
1553	607	613	610	2596	1,670
1680	657	653	658	2882	1,715
2477	824	833	829	4101	1,657
2685	855	887	871	4461	1,661
2880	910	908	909	4815	1,672
4320	1084	1097	1091	7077	1,638
5760	1170	1187	1179	9066	1,574
7350	1248	1253	1251	11079	1,529
8640	1281	1309	1295	13372	1,547
					1,616
∞	1359	1353	1357		
	1347				
	1366	1360			

Ich stelle zunächst alle Geschwindigkeitsconstanten (I), sowie ihre Quadratwurzeln (II), beide bezogen auf HCl=100, zusammen:

	I.	II.	III.
Ameisensäure	1,310	11,40	3,9
Essigsäure	0,345	5,87	1,23
Propionsäure	0,304	5,51	1,04
Buttersäure	0,299	5,47	0,98
Isobuttersäure	0,268	5,18	0,92
Monochloressigsäure	4,30	20,8	7,0
Dichloressigsäure	23,04	48,0	33,0
Trichloressigsäure	68,20	82,6	80,0
Milchsäure	0,901	9,49	3,3
Oxyisobuttersäure	0,921	9,60	—
Trichlormilchsäure	6,90	26,3	—
Brenztraubensäure	6,70	25,9	—

Die Tabelle soll zunächst benutzt werden, um die Berechtigung der Eingangs aufgestellten Behauptung zu prüfen, dass die katalytischen Wirkungen der Säuren von ihren Affinitätsconstanten abhängen. Ich habe deshalb unter III die früher mittelst der volumchemischen Methode bestimmten Werthe[1]) derselben daneben gestellt. Auf den ersten Blick scheinen beide Reihen sehr verschieden; vergleicht man sie aber genauer, so ergiebt sich ein bis in das letzte Detail gehender Parallelismus zwischen ihnen. Ich bemerke gleich, dass derselbe vollkommen bestehen bleibt, wenn man die vorher besprochenen starken anorganischen Säuren, so wie die weiter unten zu erörternden zweibasischen Säuren hinzuzieht. Es ist daraus zu schliessen, dass in der That die Affinität von wesentlichstem Einflusse auch auf die hier untersuchte Erscheinung ist. Sucht man sich Rechenschaft davon zu geben, warum die Quadratwurzeln aus den Reactionsgeschwindigkeiten durchgängig grösser sind, als die aus den Theilungsversuchen berechneten Affinitätsconstanten, so stellt sich als Ursache die Wirkung des Wassers auf den Ester heraus. Eine solche findet in der That statt, denn in 30 Tagen wird $^1/_5$ bis $^1/_4$ des vorhandenen Esters unter den Versuchsbedingungen durch Wasser allein zersetzt. Die beobachteten Reactionsgeschwindigkeiten müssen daher um

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 362 (1878).

so stärker durch die Wirkung des Wassers sich von den durch die Affinität der Säure allein bedingten entfernen, je grösser die Zeitdauer des Versuchs ist oder je schwächer die Säure selbst ist. Das ist aber der Charakter der Abweichungen der Columnen II und III; für die stärkste der dort verzeichneten Säuren, die Trichloressigsäure, beträgt der Unterschied nur 2,6, für die Ameisensäure dagegen 7,5. Die Folge dieses Umstandes ist, dass die Werthe für die verschiedenen Säuren näher zusammenrücken, ihre Reihenfolge aber beibehalten, und so lange weiteren Schlüssen über die Affinitätsgrössen nur die Reihenfolge zu Grunde gelegt wird, sind die Zahlen der Col. II der vorstehenden Tabelle ohne Bedenken zu benutzen.

Zunächst finden sich alle in früheren Abhandlungen gezogenen Schlüsse über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Affinitätsgrösse bestätigt: die Substitution von Wasserstoff durch Chlor, von Wasserstoff durch Hydroxyl erhöht, die von Wasserstoff durch Methyl erniedrigt den Werth. Von dem letzterem Satze, der durch die oben (S. 476 ff.) mitgetheilten Messungen an den Aetherschwefelsäuren gleichfalls bestätigt wird, machen Milchsäure und Oxyisobuttersäure eine Ausnahme, indem letztere einen um 1% grösseren Werth aufweist. Ich glaube indessen den Unterschied einer nicht vollständigen Reinheit der letzteren Säure, von der mir nur geringe Mengen zu Gebote standen, zuschreiben zu müssen. Jedenfalls zeigt die grosse Annäherung beider Zahlen, dass ihre Affinitätsgrössen fast gleich sein müssen, wie auch Propionsäure und Isobuttersäure sich nahe stehen.

Zu einer wichtigen Bemerkung giebt die Trichlormilchsäure Anlass. In ihr sind, wie in der Trichloressigsäure, drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt; während aber die letztere ihrer Muttersubstanz gegenüber eine mächtige Steigerung der Affinität um 77 Einheiten aufweist, liefert die Milchsäure, welche beträchtlich stärker ist als die Essigsäure, ein Substitutionsprodukt, dessen Affinität weit hinter der der Trichloressigsäure zurückbleibt. Vergleicht man die Constitutionsformeln beider Säurepaare:

$$\begin{matrix} CH_3.COOH \\ CCl_3.COOH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3.CH(OH).COOH \\ CCl_3.CH(OH).COOH' \end{matrix}$$

so kann man sich der Ueberzeugung nicht verschliessen, dass der Grund, warum die drei Chloratome bei der Milchsäure so sehr viel geringeren Einfluss haben, in der räumlichen Trennung derselben vom Carboxyl durch den verbindenden Complex CH(OH) zu suchen ist. Ich habe schon vor fünf Jahren[1]) darauf hingewiesen, dass es möglich ist, durch vergleichende Affinitätsbestimmungen in Bezug auf räumliche Beziehungen zwischen den Atomen in der Molekel zu Schlüssen zu gelangen, welche zwar insofern hypothetischer Natur bleiben müssen, als die ganze Atomistik nichts als eine sehr zweckmässige und daher wahrscheinliche Hypothese ist, welchen aber auf dem Boden der Hypothese eine reale Bedeutung zukommt, im Gegensatz zu der ausschliesslich formalen Bedeutung der modernen Structur- und Lagerungstheorieen.

Aehnliche Bemerkungen veranlasst der Vergleich der Trichlormilchsäure mit der Brenztraubensäure, deren Affinitäten nahezu gleich gefunden worden sind. Ein Blick auf die Formeln:

$$CCl_3.CH(OH).COOH \text{ und}$$
$$CH_3.CO.COOH$$

zeigt, dass der Ersatz von einem Wasserstoff und einem Hydroxyl durch ein Sauerstoffatom an dem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom in Bezug auf die Aenderung der Affinität nahezu gleichwerthig ist der Substitution von drei At. H durch drei At. Cl an dem mittelbar gebundenen Kohlenstoffatome.

5. Zwei- und dreibasische Carbonsäuren.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten Messungen an Gliedern der Oxalsäurereihe und ihren Derivaten. Ich gebe zunächst wieder das Beobachtungsmaterial.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 363 (1878).

Tab. LV. Oxalsäure, $(HOCO)_2$.

t	x			$\log b - \log (b - x)$	Const.
	I.	II.	Mittel.		
240	261	259	260	937	3,91
360	385	381	383	1457	4,05
480	490	493	492	1986	4,14
600	597	589	593	2534	4,22
840	736	746	741	3487	4,15
1370	1003	1008	1006	6021	4,36
1440	1031	1035	1033	6383	4,43
1620	1062	1067	1065	6861	4,24
1800	1102	1100	1101	7471	4,15
2010	1171	1165	1169	8928	4,44
					4,21
∞	1346	1338			
	1340	1340	1341		

Tab. LVI. Malonsäure, $(HOCO)_2CH_2$.

1440	290	286	288	1131	0,786
2880	515	509	512	2224	0,773
4320	693	691	692	3311	0,766
4440	703	701	702	3377	0,761
4568	735	739	737	3628	0,794
5363	806	813	810	4181	0,778
5570	829	825	827	4329	0,777
7200	946	941	944	5418	0,752
8640	1037	1041	1039	6540	0,757
14400	1192	1192	1192	9231	(0,641)
21600	1284	1268	1276	12108	(0,561)
					0,772

$\beta = 0{,}000088$; const. $= 0{,}691$.

Tab. LVII. Bernsteinsäure, $(HO.CO)_2C_2H_4$.

7200	269	268	269	1486	0,2065
14400	499	496	498	2903	0,2018
21600	688	688	688	4283	0,1984
28800	847	846	847	5680	0,1973
34560	978	966	972	7046	0,2040
43200	1078	1068	1073	8402	0,1946
					0,2004

$\beta = 0{,}000488$; const. $= 0{,}1194$.

Tab. LVIII. Aepfelsäure, $(HOCO)_2C_2H_3.OH$.

t	x			l	Const.
	I.	II.	Mittel.		
1440	125	131	128	543	0,377
2880	244	244	244	1067	0,371
5760	455	457	456	2158	0,374
8640	624	631	628	3207	0,371
11520	770	778	774	4271	0,371
14400	868	879	874	5147	0,358
17280	971	978	975	6219	0,360
21600	1082	1097	1090	7803	0,362
25920	1146	1174	1160	9104	0,351
30240	1220	1247	1234	11048	0,366
36000	1241	1280	1261	12051	(0,335)
					0,3661

$\beta = 0{,}000211$; const. $= 0{,}2851$.

Tab. LIX. Weinsäure, $(HOCO)_2C_2H_2(OH)_2$.

1440	231	229	230	910	0,632
2880	424	426	425	1815	0,631
4320	597	593	595	2762	0,640
5760	733	737	735	3690	0,640
7200	842	856	849	4598	0,639
8640	938	944	941	5503	0,637
11520	1086	1089	1088	7361	0,639
14400	1168	1176	1172	8956	0,622
17280	1234	1230	1232	10522	(0,609)
21600	1288	1288	1288	12806	(0,593)
28800	1333	1323	1328	15731	(0,547)
					0,6350

$\beta = 0{,}0001125$; const. $= 0{,}5540$.

Tab. LX. Traubensäure, $(HO.CO)_2C_2H_2(OH)_2$.

1440	229	235	232	915	0,635
2880	426	423	425	1815	0,630
4320	596	598	597	2769	0,641
5760	735	735	735	3690	0,640
7200	852	852	852	4621	0,641
8640	945	947	946	5534	0,640
11520	1088	1084	1086	7317	0,635
14400	1167	1175	1171	8926	0,620
17280	1236	1229	1232	10522	(0,609)
21600	1296	1288	1292	12954	(0,600)
28800	1329	1335	1332	16173	(0,562)
					0,6350

$\beta = 0{,}0001125$; const. $= 0{,}5540$.

Tab. LXI. Citronensäure, $(HO\,CO)_3\,C_3\,H_4\,OH$.

t	x			l	Const.
	I.	II.	Mittel.		
1440	157	169	163	665	0,462
2880	314	316	315	1347	0,468
4320	453	455	454	2057	0,476
5760	574	576	575	2857	0,496
8680	776	772	774	4133	0,478
11520	933	929	931	5550	0,482
14400	1027	1045	1036	6806	0,473
17280	1124	1118	1121	8129	0,471
21600	1211	1213	1212	10178	0,472
25920	1245	1265	1255	11566	(0,447)
30240	1300	1300	1300	13762	(0,455)
					0,4753

$\beta = 0{,}0001635$; const. = 0,3943.

Auf HCl = 100 bezogen, ergeben sich die Geschwindigkeitsconstanten und ihre Quadratwurzeln wie folgt:

	I.	II.	III.
Oxalsäure	17,46	43,0	—
Malonsäure	2,87	16,9	—
Bernsteinsäure	0,496	7,04	1,45
Aepfelsäure	1,181	10,86	2,82
Weinsäure	2,296	15,15	5,2
Traubensäure	2,296	15,15	—
Citronensäure	1,635	12,79	—

Unter III sind die „volumchemischen“ Affinitätsconstanten, soweit solche bekannt sind, hinzugefügt. Die früher gemachten Bemerkungen gelten auch hier.

Sehr auffallend sind die grossen Unterschiede bei Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure, welche bei Weitem die sonst durch die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 verursachten übertreffen. Auch hier bieten sich ungesucht räumliche Vorstellungen dar; während in der Oxalsäure die Carboxylgruppen verbunden sind, erscheinen sie in der Malonsäure durch ein, in der Bernsteinsäure durch zwei Kohlenstoffatome getrennt, und daher vermindert sich die gegenseitige „chemische Influenz“ der beiden elektronegativen Gruppen. Wenn diese

Vorstellung richtig ist, so muss die Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure, $CH_3.CH(COOH)_2$, der Malonsäure in Bezug auf ihre Affinität sehr viel näher stehen, als der isomeren Bernsteinsäure. Ich hoffe dies experimentum crucis bald auszuführen.

Die isomeren Wein- und Traubensäuren zeigen absolute Uebereinstimmung der Affinität. Auch hat man bisher bekanntlich bei ihnen keine Unterschiede in der Constitution des Moleküls $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$ zu erkennen vermocht, und hat als Ursache ihrer Isomerie Verschiedenheiten in der Verbindungsweise mehrerer Moleküle zu einem complicirteren Ganzen vermuthet. Die Gleichheit der Affinitätsgrössen spricht ebenfalls für die letzte Auffassung.

Die Steigerung der Affinität durch Eintritt von Hydroxyl für Wasserstoff bei Bernstein-, Aepfel- und Weinsäure ist schon früher hervorgehoben worden und wird durch die neuen Messungen gleichfalls illustrirt.

Zum Schlusse stelle ich die Geschwindigkeitsconstanten und deren Quadratwurzeln für alle untersuchten Säuren nochmals zusammen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlorwasserstoff	100	100	98	97,9	100
Bromwasserstoff	89,3	99,1	—	99,0	94,9
Jodwasserstoff	96,3	98,1	—	—	—
Salpetersäure	91,5	95,7	100	100,0	110
Chlorsäure	94,4	97,2	—	99,8	103,6
Schwefelsäure	54,66	73,93	66	74,2	70,0
	(109,32)	(104,56)			
Methylschwefelsäure	100,74	100,37	—	—	—
Aethylschwefelsäure	98,67	99,33	—	—	—
Propylschwefelsäure	97,96	98,98	—	—	—
Isobutylschwefelsäure	97,06	98,53	—	—	—
Amylschwefelsäure	95,88	97,82	—	—	—
Aethylsulfonsäure	97,88	98,94	—	—	—
Isäthionsäure	97,75	98,87	—	—	—
Benzolsulfonsäure	99,09	99,54	—	—	—
Ameisensäure	1,310	11,49	3,9	12,90	2,59
Essigsäure	0,345	5,87	1,23	7,35	1,05

	I.	II.	III.	IV.	V.
Propionsäure	0,304	5,51	1,04	—	—
Buttersäure	0,299	5,47	0,98	—	—
Isobuttersäure	0,268	5,18	0,92	—	—
Monochloressigsäure	4,30	20,8	7,0	21,3	5,1
Dichloressigsäure	23,04	48,0	33	48,8	18,3
Trichloressigsäure	68,2	82,6	80	89,9	64,2
Milchsäure	0,901	9,49	3,3	13,3	4,1
Oxyisobuttersäure	0,921	9,60	—	—	—
Trichlormilchsäure	6,90	26,3	—	—	—
Brenztraubensäure	6,70	25,9	—	—	—
Oxalsäure	17,46	43,0	—	—	—
Malonsäure	2,87	16,9	—	—	—
Bernsteinsäure	0,496	7,04	1,45	9,30	2,05
Aepfelsäure	1,181	10,86	2,82	12,05	5,05
Weinsäure	2,296	15,15	5,2	14,16	(?) 4,62
Traubensäure	2,296	15,15	—	—	—
Citronensäure	1,635	12,79	—	14,44	3,06

Die Columnen I, II und III haben die frühere Bedeutung. Ich habe unter IV und V die Resultate einer Untersuchung über die Lösung des Calciumoxalats durch Säuren, welche zum Zweck der Affinitätsbestimmung derselben von Herrn S. Berkmann in meinem Laboratorium angestellt wurde, jedoch nicht zu befriedigendem Abschluss gelangte, angefügt. Die Zahlen beziehen sich auf $^1/_{10}$ normale Lösungen und zeigen eine grosse Annäherung an die mit Methylacetat erhaltenen Werthe, während die daneben unter V verzeichneten Werthe, die mit normalen Lösungen erhalten wurden, sich ganz den volumchemischen Zahlen nähern. Es folgt daraus mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit, dass die früher gegebene Erklärung der Abweichung der durch Methylacetat bestimmten Affinitätsconstanten von den auf volumchemischem Wege gefundenen begründet ist; wie dort die Wirkung des Wassers sich im Verlaufe der Zersetzung der der Säuren hinzuaddirte, so findet hier eine gleichzeitige Lösungswirkung der Säure und des Wassers dem Calciumoxalat gegenüber statt. Eine Aufgabe weiterer Forschung wird es sein, die Antheile der Wirkung, welche

beiden Agentien zukommen, zu sondern und numerisch zu bestimmen, um die reinen Affinitätscoëfficienten kennen zu lernen.

Wenn ich schliesslich einen Rückblick auf die Resultate der vorliegenden Arbeit werfe, so muss ich zunächst hervorheben, dass der untersuchte Vorgang sich vollständig durch die Guldberg-Waage'sche Theorie darstellen lässt. Da die Säuren während des ganzen Verlaufs der Reaction in freiem Zustande bleiben, so sind Complicationen durch die Bildung saurer Salze u. dergl., von denen keine der bisher benutzten Methoden frei war, ausgeschlossen; die eine, durch die frei werdende Essigsäure bedingte Complication liess sich in die Rechnung aufnehmen und also eliminiren. Die schon früher nach einer Reihe verschiedenartiger Methoden übereinstimmend gefundenen specifischen Affinitätsconstanten der Säuren erwiesen sich von Neuem als bestimmend für die Wirkungen derselben; es ist dies um so bemerkenswerther, als im vorliegenden Falle die Wirkung nicht, wie bisher, in einer Salzbildung, in einer Aeusserung der Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen besteht. Der Charakter der Affinitätszahlen als die Affinitätswirkungen in weitestem Umfange bedingender Naturconstanten[1]) wird dadurch in helles Licht gestellt, und die Bestimmung derselben erlangt für die Verwandtschaftslehre eine Bedeutung, welche der der Atomgewichte für die Stöchiometrie an die Seite zu stellen ist. Vor hundert Jahren kämpfte Jeremias Benjamin Richter einen langen und erfolglosen Kampf für sein Gesetz der specifischen Neutralitätszahlen der Säuren und Basen, während Dalton's geniale und anschauliche Conception im Fluge die Köpfe eroberte. Wie lange wird die Affinitätslehre noch auf ihren Dalton zu warten haben?

Riga, November 1883.

[1]) Ich erlaube mir hier die Ueberzeugung auszusprechen, dass die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren gleichfalls ganz und gar durch die Affinitätsgrössen derselben bedingt wird; eine Prüfung dieser Vermuthung kann ich zur Zeit nicht ausführen.

Bemerkungen zu der Arbeit von F. Salomon, betitelt: „Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren“[1]);

von

F. Musculus.

Salomon bemüht sich in dieser Mittheilung, meine vor 20 Jahren aufgestellte Spaltungstheorie bezüglich des Amylums zu bekämpfen, ohne irgend etwas thatsächlich Neues gegen dieselbe vorbringen zu können. Vor Allem muss ich hier bemerken, dass Salomon die Literatur über die Stärke nur sehr oberflächlich kennt. Ich hätte von einer Erwiederung abgesehen, wenn er nicht im Verlauf seiner Arbeit mehrfach junge Chemiker zum weiteren Ausbau seiner Ideen aufgefordert hätte. Diese möchte ich, falls sie seiner Anregung folgen wollten, auf zahlreiche Irrthümer in der erwähnten Abhandlung aufmerksam machen, wodurch ihnen mindestens Zeitverlust erspart würde.

Lösliche Stärke.

Salomon erwähnt in seinem Aufsatz nur die krystallisirte lösliche Stärke; er scheint demnach die amorphe Modification derselben nicht zu kennen.

Im Jahre 1870 habe ich zuerst Stärke in krystallisirtem Zustande dargestellt[2]); W. Nägeli hat dann vier Jahre später Amylum in feinen Nadeln erhalten, welches er mit dem Namen Amylodextrin belegte.[3])

Eine Lösung von krystallisirter löslicher Stärke wird durch Eintrocknen oder Gefrierenlassen in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, beim Erwärmen auf 60° löst sie sich dagegen. Mit Jod färbt sich eine verdünnte Lösung rein roth, eine concentrirte rein blau. Enthält die krystallisirte

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 84.

[2]) Musculus, Compt. rend. 65, 857. Sur une dextrine insoluble.

[3]) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe, 1874.

lösliche Stärke auch nur geringe Mengen der amorphen Modification, so färbt sich eine verdünnte Lösung derselben violett bis blau.

Durch eine thierische Membran diffundirt die krystallisirte lösliche Stärke, wenn auch sehr schwierig.

Sie reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen in geringem Grade.

Salomon giebt an, lösliche Stärke reducire nicht. Zu dieser irrthümlichen Anschauung ist er deswegen gekommen, weil er eine zu verdünnte Stärkelösung auf ihr Verhalten gegen alkalische Kupferlösung prüfte.

Nach meinen Versuchen besitzt die krystallisirte lösliche Stärke ein Reductionsvermögen von 6 (d. h. 100 Thle. kryst. lösl. Stärke reduciren so viel wie 6 Thle. Traubenzucker) und stimmt diese Zahl ganz genau mit der, welche W. Nägeli angegeben hat.

Die amorphe lösliche Stärke habe ich im Jahre 1874 dargestellt[1]) und eingehender in der botanischen Zeitschrift fünf Jahre später beschrieben.[2])

Diese Modification ist in kaltem Wasser löslich. Nach dem Eintrocknen wird sie unlöslich, selbst in kochendem Wasser. Eine Lösung von amorpher löslicher Stärke färbt sich ganz unabhängig von der Concentration mit Jod stets intensiv blau.

In trocknem Zustande färbt sie sich auf Zusatz von Jod auch blau, giebt aber unter gewissen Bedingungen, die man beliebig leicht hervorrufen kann, mit Jod eine gelbe Färbung.

Die amorphe lösliche Stärke diffundirt nicht durch eine thierische Membran und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Das verschiedene Verhalten der amorphen löslichen Stärke gegen Wasser und Jod bewog mehrere Chemiker zu der Annahme, dass im Stärkekorn verschiedene Substanzen vorhanden seien.

So glaubte z. B. Nägeli, dass das Stärkekorn aus Granulose (eigentliche Stärke) und aus Cellulose bestehe. Da

[1]) Musculus, Sur l'amidon soluble. Bull. Soc. chim. 22, 26 (1874).

[2]) Musculus, Ueber die Modificationen, welche die Stärke in physikalischer Hinsicht erleidet. Botan. Zeitg. No. 22, 1879.

es aber leicht gelingt, auf physikalischem Wege beide Substanzen in einander überzuführen, so ist die Anschauung von Nägeli nicht richtig.

Dextrine.

Nach Salomon existirt nur ein Dextrin. Diejenigen Autoren, welche an mehrere Dextrine glauben, befinden sich in einem Irrthume:

1) Weil die verschiedenen Färbungen, welche Dextrin mit Jod liefert, nach ihm von einer Beimengung löslicher Stärke herrühren.

2) Weil die verschieden angegebenen Drehungs- und Reductionsvermögen durch anhaftenden Zucker (Maltose oder Dextrose) bedingt sind.

Die erste Angabe ist richtig. Dieselbe ist aber von mir und A. Meyer im Jahre 1880 zuerst angegeben worden.[1]) Wir haben bewiesen, dass die krystallisirte lösliche Stärke durch eine Beimengung von Dextrin ebenso das Vermögen bekommt, mit Jod sich roth zu färben, wie wenn sie mit Wasser verdünnt ist.

Das Erythrodextrin von Brücke besteht, wie wir gezeigt haben, aus Dextrin, welches mit Jod sich nicht färbt, und aus krystallisirter löslicher Stärke.

Diese Arbeit scheint Salomon ganz entgangen zu sein.

Nun muss ich bemerken, dass die Annahme von der Existenz mehrerer Dextrine nicht auf dem angeblich verschiedenen Verhalten gegen Jod basirt.

Bondonneau hat bereits im Jahre 1875 zwei Dextrine dargestellt, die sich mit Jod nicht färben, aber sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol und durch ihr Rotationsvermögen von einander unterscheiden.[2])

In einer gemeinschaftlichen Arbeit mit Gruber[3]) haben wir das Vorhandensein von drei, sich mit Jod nicht färben-

---

[1]) Musculus u. A. Meyer, Ueber Erythrodextrin, Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. 4, Heft 6, S. 451 (1881).

[2]) Bondonneau, De la saccharification des matières amylacees. Bull. Soc. chim. **23**, 2 (1875).

[3]) Musculus u. Gruber: Sur l'Amidon. Bull. Soc. chim. **30**, 4 (1878) u. Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. 2 (1879).

den, verschiedenen Dextrinen bewiesen, indem wir gefunden haben, dass diese drei Körper sich gegen Diastase verschieden verhalten, da das eine Dextrin (α) nach Einwirkung von Diastase eine bedeutende Menge gährungsfähigen Zucker liefert, während Dextrin β nur sehr geringe Mengen und Dextrin γ unter denselben Bedingungen keine Spur von Zucker giebt. Man kann Dextrin β als eine Mischung von Dextrin α und Dextrin γ betrachten, aber die Existenz von zwei verschiedenen, durch Jod sich nicht färbenden Dextrinen ist durch diesen Versuch ohne Zweifel festgestellt.

Es ist höchst auffallend, dass Salomon über diese Angabe stillschweigend hinweggeht, da doch aus einem Citat in seiner Arbeit hervorgeht, dass er unseren, hierauf bezüglichen Aufsatz gelesen hat.

Bereits im Jahre 1860 habe ich in meiner ersten Mittheilung über Stärke betont, dass es ein Dextrin giebt, welches durch Diastase nicht verändert wird, und habe gerade hierauf hin meine Spaltungstheorie aufgestellt. Payen hat dann behauptet, dass die von mir angegebene Widerstandsfähigkeit des Dextrins gegen Diastase dem gleichzeitigen Vorhandensein von gebildetem Zucker zuzuschreiben sei.

Dieser Einwand hat aber durch Gruber und mich seine Widerlegung gefunden, indem wir gezeigt haben, dass Dextrine, welche durch wiederholte Gährung von anhaftendem Zucker befreit waren, dennoch durch Diastase nicht angegriffen wurden.

Payen entfernte aus dem vermittelst Diastase verzuckerten Stärkekleister den gebildeten Zucker durch Gährung ohne vorher das diastatische Ferment in der Flüssigkeit durch Siedhitze zerstört zu haben. Es ist nun aber eine, in den Branntweinbrennereien längst bekannte Thatsache, dass es gelingt, durch gleichzeitige Einwirkung von Diastase und Hefe fast alles Amylum zur Vergährung zu bringen, während in einer mit Diastase verzuckerten Flüssigkeit nach der Vergährung sich Dextrin unverändert wiederfindet, wenn vor dem Hefezusatz das diastatische Ferment durch Aufkochen vernichtet worden ist. Dies erklärt, wie Payen zu seiner irrthümlichen Ansicht gekommen ist.

Im Jahre 1860 habe ich ferner bewiesen, dass verdünnte Schwefelsäure auch dann noch eine weitere Umwandlung der Stärke bewirkt, wenn bereits in der Wirkung der Diastase ein Stillstand eingetreten ist, dann aber geht die Verzuckerung viel langsamer als im Anfang, sei es, dass vorher Diastase oder überhaupt nur verdünnte Säure auf das Amylum eingewirkt hatten. Diese Angaben haben durch Salomon eine Bestätigung erfahren, da er in einer Tabelle graphisch darstellt, dass beim Beginn des Versuchs die Verzuckerung rasch, gegen das Ende dagegen immer langsamer vor sich geht. Hierin liegt wiederum ein Beweis, dass es verschiedene Dextrine giebt, da sie gegen Säure eine verschiedene Resistenz zeigen.

Die Schwierigkeit, Amylum vollständig in Zucker zu verwandeln, veranlasste mich vor 24 Jahren, die Verzuckerung im Kochsalzbade (108°) in Druckflaschen vorzunehmen, ein Verfahren, welches seitdem von den Chemikern allgemein angewendet wird.

Ausserdem haben wir mit Bondonneau angenommen, dass es verschiedene Dextrine giebt wegen ihres verschiedenen Verhaltens gegen Alkohol. Es ist bekannt, dass in der Technik bei der Traubenzuckerfabrikation die Saccharification so lange fortgeführt wird, bis die Mischung mit Alkohol keine Fällung mehr giebt, trotzdem dieselbe dann noch immer 12—15 % unvergährbares Dextrin enthält. Nun hat aber Bondonneau gezeigt, dass Alkohol in einer Mischung von 90 Thln. Traubenzucker und 10 Thln. Dextrin β einen Niederschlag erzeugt, woraus hervorgeht, dass das Dextrin, welches im künstlichen Traubenzucker enthalten ist, von Dextrin β verschieden sein muss.

Die Dextrine, welche wir dargestellt haben dadurch, dass wir Amylum mehr oder weniger weit verzuckerten, besassen ein verschiedenes Drehungsvermögen, wichen aber in ihrem Reductionsvermögen nicht von einander ab, und nahmen wir an, dass das Reductionsvermögen den Dextrinen als solchen zukäme.

Wollte man aber behaupten, die Reduction rühre von einer Beimengung von Zucker her, so müsste man auch

annehmen, die verschiedenen Dextrine seien durch eine gleich grosse Menge Zucker verunreinigt gewesen; da aber ihr Drehungsvermögen verschieden war, so müssen nothwendigerweise auch die Dextrine unter sich verschieden sein.

Ein fernerer Beweis für die Existenz verschiedener Dextrine liegt darin, dass sie verschieden rasch diffundiren, wie A. Meyer und ich gezeigt haben.[1])

Die Frage, ob die Dextrine alkalische Kupferlösung reduciren, ist verschieden beantwortet worden.

Ich selbst hatte früher die Ansicht, dass den Dextrinen als solchen kein Reductionsvermögen zukäme, und dass die beobachtete Reduction durch beigemischten Zucker verursacht sei. Da es mir aber später niemals trotz wiederholten Bemühungen gelungen ist, ein nicht reducirendes Dextrin zu erhalten, so habe ich meine Ansicht geändert. Bondonneau hat durch Kochen mit Kalilauge und Kupferchlorid und nachheriger Fällung mit Alkohol ein Dextrin bekommen, welches sofort nach der Darstellung Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht reducirte; sowie aber das Dextrin in Wasser gelöst war, reducirte es, anfangs schwach, dann aber bald stärker. Diese Thatsache spricht dafür, dass das Dextrin von Bondonneau sich veränderte und hierdurch die Fähigkeit erhielt, alkalische Kupferlösung zu reduciren.

Lässt man Diastase sehr lange Zeit auf Stärkekleister einwirken, so erhält man Dextrine, die immer stärker reduciren, obgleich man durch Gährung keine Beimengung von Zucker nachweisen kann.

So habe ich beispielsweise ein Dextrin beschrieben, welches soviel reducirte, als enthalte es 50 pCt. Maltose, und dennoch mit Hefe keine Spur Kohlensäure oder Alkohol lieferte.

Schliesslich bemerke ich, dass man die krystallisirte lösliche Stärke, wie W. Nägeli gethan hat, auch als ein Dextrin ansehen kann. Diese Substanz reducirt auch alkalische Kupferlösung, und zwar, wie oben gesagt, stets in demselben

[1]) F. Musculus u. A. Meyer, Dextrin aus Traubenzucker, Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. 5, 4, 1. 2 (1881).

Maasse, mag man sie mit kaltem Wasser auch noch so oft auswaschen, wodurch es gelingen müsste, sie von ihrem Reductionsvermögen völlig zu befreien, wenn letzteres von beigemengtem Zucker herrührte.

Verzuckerung.

Nach Salomon bildet sich aus Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Maltose, da bis jetzt, wie er angiebt, noch Niemand auf diese Weise Maltose dargestellt hat. Hätte Salomon die einschlägige Literatur besser durchgesehen, so würde er gefunden haben, dass Dubrunfaut zuerst, dann O'Sullivan und schliesslich ich im Verein mit Gruber und v. Mering[1]) aus Stärke durch Kochen mit Schwefelsäure Maltose dargestellt haben.

Nur lassen sich auf diese Weise viel geringere Mengen von Maltose isoliren, als bei der Saccharification des Amylums mit Diastase, weil bei der Anwendung von Säure die gebildete Maltose sehr leicht in Traubenzucker übergeführt wird, während Diastase Maltose nur sehr schwer zu verändern im Stande ist. Ich will nun hier zeigen, auf welche Art Salomon nachgewiesen hat, dass Amylum beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Maltose bildet: Er kochte 100 Grm. trockne Stärke mit 700 Ccm. Wasser und 4 Grm. Schwefelsäure sieben Stunden lang und prüfte die Flüssigkeit nach zwei, drei, vier etc. Stunden auf ihr Reductions- und Rotationsvermögen.

Hierbei ergab sich, dass die gefundenen Werthe mit der Voraussetzung, es habe sich hier nur Dextrin und Dextrose, aber keine Maltose gebildet, nicht stimmten, da die Rotation sich regelmässig höher erwies, als sie nach seiner Berechnung hätte sein müssen.

Diese Anomalie erklärt Salomon dadurch, dass Dextrin, nach seiner Erfahrung, in saurer Lösung ein stärkeres Drehungsvermögen als in neutraler besitze.

---

[1]) Musculus u. v. Mering, Ueber die Umwandlung der Stärke und Glycogen durch Diastase, Speichel, Pancreas und Leberferment. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 1879.

Mit dieser seiner Erfahrung hat es aber eine höchst eigenthümliche Bewandtniss. Seite 120 giebt er an, dass er das Verhalten des Dextrins in saurer und neutraler Lösung geprüft habe und sagt dann wörtlich Folgendes:

„Ob die Erhöhung des spec. Drehungsvermögens durch den Einfluss der verdünnten Säure erzeugt ist, oder ob das Rotationsvermögen des Dextrins gleich nach der Auflösung schwächer ist und erst später steigt, habe ich nicht mehr entscheiden können."

Man sieht also hieraus klar, dass Salomon selbst nicht weiss, ob dem Dextrin unter diesen Bedingungen ein höheres Drehungsvermögen zukommt, und trotzdem wagt er es, dies als eine Thatsache hinzustellen einzig und allein, weil es gilt, gegen die Spaltungstheorie des Amylums vorzugehen. Das Drehungsvermögen der Dextrine ist, wie ich mich wiederholt, so auch in jüngster Zeit, überzeugt habe, sowohl in saurer als in neutraler Lösung ein gleich grosses.

Résumé.

Am Schluss seiner Arbeit sagt Salomon:

„Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht, wie Musculus seiner Zeit behauptet hat, als eine Spaltung des Moleküls in Zucker und Dextrin aufzufassen, sondern beruht, wie schon Payen feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung.

Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellte sich der Process so dar, dass die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6H_{10}O_5$ bestehende Stärkemolekul zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in das noch einfachere Dextrin überzuführen."

Zu Diesem bemerke ich kurz Folgendes:

Payen hat der Stärke die Formel $C_6H_{10}O_5$ zugeschrieben und betrachtete die lösliche Stärke als erstes Isomeres, das Dextrin als ein zweites Isomeres und den Zucker, $C_6H_{12}O_6$, als ein Hydratationsprodukt des Dextrins. Später hat Bondonneau, als er zwei verschiedene Dextrine bei

der Verzuckerung des Amylums nachgewiesen, drei auf einander folgende isomere Umwandlungen des Amylums annehmen müssen, um mit der Payen'schen Theorie im Einklang bleiben zu können. Diese Theorie, obgleich sie wegen der vielen Isomerieen gezwungen erscheint, ist an und für sich verständlich; absolut unverständlich ist es aber, wie aus einem Körper, der aus mehreren Molekülen Dextrin zusammengesetzt ist, $n(C_6H_{10}O_5)$, ein Molekül Dextrin, $(C_6H_{10}O_5)$, entstehen kann, ohne dass eine Spaltung auftritt. Aufklärung über diesen dunklen Punkt Seitens Herrn Salomon wäre sehr erwünscht.

Strassburg, November 1883.

Die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen;

von

J. Guareschi und **A. Mosso.**

(Fortsetzung von Bd. 27, S. 432 dies. Journ.)

V. Untersuchung des Einflusses des salzsauren Ptomaïns auf Nerven und Muskeln mittelst der graphischen Methode.

Die Versuche, welche die Verf. über diesen Gegenstand an Fröschen nach Zerstörung des Rückenmarks angestellt haben, und bezüglich deren Einzelnheiten auf das Original verwiesen werden muss, ergaben sämmtlich als Resultat, dass „der m. gastrocnemius eines mit salzsaurem Ptomaïn vergifteten Frosches sich nicht mehr regelmässig contrahirt, wenn man den n. ischiadicus schwach reizt. Die Höhe der Contractionen nimmt nicht in gerader Linie ab wie bei dem normalen Muskel; bei gleichbleibender Reizung erhält man bald hohe, bald niedrige, bald gar keine Contractionen. Die Erregbarkeit schwindet sehr rasch. Die durch gleiche

Reizungen hervorgebrachten Reflexbewegungen werden bei der Wiederholung schwächer und schwächer. Es scheint, dass eine gewisse Zeit für die Ansammlung neuer Energie in den nervösen Centren unumgänglich nöthig ist — damit sie, unter dem Eindrucke derselben Reizung, eine neue Contraction hervorrufen können."

Physiologische Untersuchungen.

VI. Untersuchung des Mechanismus der Wirkung des Curare, der Ptomaïne und derjenigen Gifte, welche auf das Nervensystem einwirken.

Zu dieser Untersuchung wurden die Verf. durch die oben mitgetheilten Resultate angeregt. Für gewöhnlich pflegt man ein Gift dann als Analogon des Curare zu betrachten, wenn es die Erregbarkeit eines motorischen Nerven so stark herabsetzt, dass jede Reizung ohne Wirkung bleibt. Dieser Vergleich ist aber unstatthaft, weil die angeführte Wirkung keineswegs eine für das Curare charakteristische ist, denn: 1) wenn ein Nerv aus irgend einem Grunde abzusterben beginnt, so sterben die motorischen Fasern zuerst; 2) die directe Erregbarkeit des Muskels erlischt stets zuletzt; 3) das Umgekehrte kommt nicht vor, d. h. man kennt kein Gift, welches zunächst den Muskel tödtete und die Functionen seines Nerven fortbestehen liesse." Indem die Verf. die Veränderung der Erregbarkeit des Ischiadicus vom Frosche mittelst der graphischen Methode während des Absterbens untersuchten, konnten sie vier Perioden unterscheiden: 1) die natürliche Erregbarkeit besteht noch fort; während dieser ersten Periode ist es immer leicht, durch mässige Reizung eine Reihe regelmässiger Contractionen zu erhalten, und nur bei sehr schwachen Reizen erhält man bald hohe, bald niedrige Zuckungen, bald gar keine. 2) Sobald aber aus irgend welchem Grunde die Erregbarkeit des Nerven abnimmt, verschwindet die Regelmässigkeit der Zuckungen; letztere erscheint erst wieder bei stärkeren Reizen. Diese zweite Periode ist sehr ausgeprägt während des natürlichen Todes des Nerven und ebenso unter der Wirkung des Curare, des

Ptomaïns und der Nervengifte; in allen diesen Fällen sind die Erscheinungen absolut die nämlichen. 3) Während der dritten Periode reagirt der Nerv nicht mehr auf einzelne und ungefähr alle Secunden auf einander folgende starke Oeffnungsschläge, wohl aber auf schwächere, häufigere Schläge, wie z. B. diejenigen eines du Bois-Reymond'schen Schlittenapparates. 4) Auf diese Periode folgt die letzte, diejenige des Todes des Nerven, welcher jede Erregbarkeit verliert, während der Muskel selbst sich bei directer Reizung noch contrahirt. An der Reihenfolge dieser Erscheinungen, welche das natürliche Absterben des n. ischiadicus vom Frosche begleiten, können Gifte nichts ändern; diese können die einzelnen Perioden nur schneller oder langsamer erscheinen lassen und das Absterben beschleunigen. Ihre Wirkung ist demnach durchaus keine specifische. Das Ptomaïn gehört zu diesen Giften, und ähnelt also insofern dem Curare; aber dieses selbst vermag nur das natürliche Absterben des Nerven zu reproduciren.

VII. Die Wirkung des Curare reproducirt das natürliche Absterben selbst in dem Punkte, den man als für sie am meisten charakteristisch betrachtet, das Unversehrtlassen der sensiblen Nerven.

Wenn man einem Kaninchen die Aorta abdominalis mit dem Finger zudrückt, so tritt als erste Folge davon der Verlust der willkürlichen Beweglichkeit der hinteren Extremitäten ein, welche aber nach Aufhören der Compression bald wieder erscheint. Man kann sich nun leicht überzeugen, dass die paralytisch und unbeweglich gewordenen Hinterbeine des Kaninchens noch empfindlich sind, denn wenn man dieselben reizt, so treten Reflexbewegungen im Vorderkörper, oft von Schmerzensschreien begleitet, auf. Die sensiblen Fasern sterben also infolge der mangelnden Blutzufuhr weniger rasch ab, als die motorischen. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man bei einem Frosch den n. ischiadicus freilegt und mittelst einer Klemmpincette leicht comprimirt; nach kurzer Zeit ist das betreffende Bein gelähmt, während die Empfindlichkeit desselben, nach Wegnahme der Pincette, nicht gelitten hat, wie man leicht durch Reizung des gelähmten Beines mit verdünnter Essigsäure nachweisen kann. In diesen Fällen natürlichen Absterbens der Nerven treten also dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Vergiftung mit Curare und anderen Nervengiften; stets schwindet zunächst die Erregbarkeit der motorischen, dann erst die der sensiblen Fa-

sern, und die Unterschiede, welche man beobachtet, sind nur quantitativer, nicht qualitativer Art.

Chemische Untersuchungen.

VIII. Frische Gehirnsubstanz.

30 Kilo frische Gehirnsubstanz werden nach der Methode von Stas-Otto verarbeitet (s. o. gefaulte Hirnmasse); gefunden wurde etwas Ammoniak, Trimethylamin und Ptomaïne. Da die Gehirne im Winter und schon 24 Stunden nach dem Tode verarbeitet wurden, so können die genannten Substanzen nicht wohl Fäulnissprodukte sein; weiter unten beschriebene Versuche deuten vielmehr darauf hin, dass sie, wenigstens theilweise, erst während der Bearbeitung gebildet worden sind.

IX. Frisches Ochsenfleisch.

10 Minut. nach dem Tode eines Kalbes wurden 50 Kilo seines Fleisches zerkleinert und unmittelbar darauf mit verdünnter Schwefelsäure (6 Ko. Fleisch, 6 Ko. Wasser und 500 Grm. 20proc. Schwefelsäure [H_2SO_4 à $^1/_5$ de concentration]) einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt, colirt, der Rückstand nochmals mit Wasser erhitzt, ausgepresst und sorgfältig ausgewaschen; das vom Fett befreite Filtrat wurde zum Syrup verdampft. Dieser wurde zweimal mit je 3 Vol. 97proc. Alkohol ausgezogen und ausgewaschen, die alkoholischen Flüssigkeiten theils abdestillirt (wobei flüchtige Produkte in Salzsäure aufgefangen wurden), theils auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wurde mit Aether erschöpft, welcher sodann beim Verdampfen einen Rückstand A hinterliess. Die saure Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und acht Mal mit Aether ausgeschüttelt; dieser Aether hinterliess einen gelblichen Rückstand B. Endlich wurde die Flüssigkeit mit Benzin extrahirt, welches fast farblos blieb und einen unbedeutenden Rückstand C gab.

Rückstand A. Dieser war sehr reichlich, rothbraun, sauer; er wurde mit viel angesäuertem Wasser behandelt, vom Fett abfiltrirt, eingedampft; dieser Rückstand wurde wiederum mit viel angesäuertem Wasser aufgenommen, und mit Aether erschöpft, welcher sodann beim Verdampfen einen Syrup hinterliess, aus welchem sich nach einigen Stunden Bernsteinsäure in Krystallen ausschied. Ausserdem enthielt derselbe Milchsäure und kleine Mengen von Alkaloïden.

Rückstand B. Derselbe stellte eine gelbliche, alkalische, unangenehm riechende Flüssigkeit dar, aus welcher sich nach kurzer Zeit einige mikroskopische Kryställchen absetzten. Seine mit Salzsäure neutralisirte Lösung gab folgende Reactionen:

1) mit Goldchlorid: gelber, aus sehr kleinen Krystallen bestehender Niederschlag;
2) mit Platinchlorid: Niederschlag nach einigen Augenblicken;
3) mit Jodkalium: kermesrother Niederschlag;
4) mit Jodjodwasserstoff: kermesrother Niederschlag;
5) mit Phosphormolybdänsäure: reichlicher gelber Niederschlag;
6) mit Phosphorwolframsäure: keine Veränderung;
7) mit Meyer's Reagens: reichlicher graulicher Niederschlag;
8) mit Tannin: reichlicher graulicher Niederschlag;
9) mit Pikrinsäure: gelber Niederschlag;
10) mit Marmé's Reagens: im Ueberschuss des Reagens löslicher Niederschlag;
11) mit Quecksilberchlorid: reichlicher weisser Niederschlag;
12) mit doppeltchromsaurem Kali: nichts;
13) mit übermangansaurem Kali in Schwefelsäure: violette Färbung;
14) Ferridcyankalium und Eisenchlorid: Niederschlag von von Berlinerblau.

Ein Theil dieses Rückstandes wurde zu physiologischen Versuchen verwandt; der Rest wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether oder Benzin ausgeschüttelt, welche beim Verdampfen Rückstände von coniinartigem Geruche und den oben angegebenen Reactionen hinterliessen. Eine Analyse konnte der allzu geringen Menge wegen nicht gemacht werden.

Rückstand C gab an Aether und Benzin nur Spuren von Alkaloïden ab.

Im Harn der mit Ptomaïnen vergifteten Meerschweinchen konnten manchmal Alkaloïde nachgewiesen werden, manchmal aber auch nicht, so dass ein bündiger Schluss in dieser Hinsicht nicht gezogen werden kann.

Bei der befolgten Methode von Dragendorff konnte indessen die Schwefelsäure derart auf die Eiweisskörper eingewirkt haben, dass Ptomaïne aus denselben entstanden waren; die Verff. wiederholten deshalb den beschriebenen Versuch, wandten aber auf 6 Ko. Fleisch und 5—6 Lit. Wasser

40 Grm. Weinsäure anstatt der Schwefelsäure an. Die Digestion wurde bei 50°—60° im Wasserbade vorgenommen, das Filtrat eingedampft, mit 96proc. Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdampft und der Rückstand mehrmals mit Aether extrahirt, welcher dann den sauren Extract A lieferte. Hierauf wurde er alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgezogen, der dann den alkalischen Rückstand B hinterliess. A war viel weniger bedeutend als bei Befolgung der Methode Dragendorff, rothbraun; Bernsteinsäure konnte nicht mit Sicherheit darin gefunden werden. B war rothbraun, alkalisch, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Aether behandelt, welcher einen unbedeutenden strohgelben Rückstand hinterlässt. Mit HCl und Platinchlorid giebt er einen Niederschlag, welcher dem aus gefaultem Fibrin erhaltenen sehr ähnlich ist, und giebt auch sonst die Reactionen der Alkaloïde. Aus 50 Ko. Fleisch wurden etwa 0,03 Grm. krystallisirtes, im Vacuum getrocknetes Chlorhydrat erhalten.

Die Resultate sind also sehr verschieden, je nachdem man Schwefelsänre oder Weinsäure bei der Digestion verwendet. Um ganz sicher zu gehen, theilten die Verf. 10 Ko. möglichst frisches Fleisch nach dem Zerkleinern in 2 Theile und behandelten den einen mit Schwefelsäure, den anderen mit Weinsäure; aus ersterem erhielten sie einen gelblichen, nach Pyridin riechenden Rückstand, der mit Platinchlorid den beschriebenen Niederschlag gab; aus letzterem dagegen nur eine Spur eines geruchlosen, rosafarbenen Rückstandes, welcher zwar auch die Reaction der Alkaloïde, aber keinen oder doch nur einen sehr geringen Niederschlag mit Platinchlorid gab. Demnach stammen die beiden Produkte, welche man nach der Methode Dragendorff erhielt, wenigstens zum Theil von der Wirkung der Schwefelsäure auf die Eiweisskörper.

X. Extraction der Ptomaïne ohne Säurezusatz.

Da bei der beschriebenen Behandlung des Fleisches mit verdünnten Säuren sehr grosse Mengen Aetherextract erhalten werden, haben die Verff. die Versuche ohne Zusatz von Säuren wiederholt, um so mehr, als das Fleisch selbst bereits sauer reagirt.

30 Ko. sehr frisches Fleisch wurden mit 1—1,5 Vol. Wasser etwa 2 Stdn. lang bei 50°—60° digerirt, die saure Lösung nebst Waschwässern bis zur Hälfte im Wasserbade eingedampft, filtrirt, und weiter eingedampft; der wenig be-

trächtliche Rückstand mit ca. 4 Vol. 95proc. Alkohol durchgeschüttelt und das Unlösliche damit ausgewaschen. Die röthliche alkoholische Lösung hinterliess auf dem Wasserbade einen braunen Rückstand, der in Wasser gelöst, filtrirt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt wurde; aus diesem Aether wurde beim Verdampfen der saure Rückstand A gewonnen. Die wässrige Flüssigkeit wurde hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder mit Aether erschöpft; dieser hinterliess dann den Rückstand B.

A. Die eingedampfte und erkaltete ätherische Lösung setzte in Alkohol lösliches Methylhydantoïn ab (s. u.); die Mutterlauge von demselben hinterliess beim Verdampfen einen geringen röthlichen, wässrigen, stark sauren, nicht syrupösen Rückstand (Essigsäure).

B. Diese Aetherlösung hinterliess einen weissen krystallinischen Rückstand, der durch mehrmaliges Behandeln mit Aether vollkommen weiss erhalten wird. Die Mutterlaugen lieferten einen sehr schwach sauren gelblichen Rückstand, der durch Goldchlorid, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Jodkalium, Meyer's Reagens, Pikrinsäure, Gerbsäure etc. gefällt wurde, nicht aber durch Platinchlorid, selbst in concentrirter Lösung. Im Gegensatz hierzu gab die krystallisirte Substanz keine einzige Alkaloïdreaction.

Die krystallisirte Substanz löst sich leicht in Wasser (4,5—5 Thle. bei 16°) und Alkohol, wenig in kaltem Aether; die wässrige Lösung ist schwach sauer, giebt beim allmähligen Verdunsten grosse Krystalle. Schmelzp. 159°—160,5° (corr.), erstarrt krystallinisch; bei 250° wird sie kaum gelblich und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, schmilzt wieder bei 158°—159°. Stärker im Proberöhrchen erhitzt giebt sie fast neutrale Dämpfe, ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt keinen Rückstand. Mit KOH geschmolzen giebt sie viel Ammoniak; die wässrige Lösung wird weder durch Silbernitrat (selbst ammoniakalisches), noch durch Eisenchlorid, Chlorbarium, Chlorcalcium, Kupfervitriol, neutrales oder basisches Bleiacetat gefällt. Sie reducirt Mercuronitrat in der Kälte; mit gelbem Quecksilberoxyd behandelt nimmt sie alkalische Reaction an, und das Filtrat scheidet beim Kochen metallisches Quecksilber ab. Die Analyse ergab: 42,73 und 42,96 % C; 5,51 % H; 24,10 und 24,66 % N, führt also zu der Formel: $C_4H_6N_2O_2$, welche dem Methylhydantoïn zukommt. Dass die Substanz mit diesem identisch ist, geht auch aus ihrem Verhalten gegen Silberoxyd hervor, mit welchem sie eine in perlmutterglänzenden, lanzettförmigen Blättchen krystallisirende Verbindung giebt (gef. Ag: 48,89 %, ber. 48,87 %). Erhalten wurden 14 Grm. Methylhydantoïn.

Ein Vergleich mit nach Huppert dargestelltem synthetischem Methylhydantoïn ergab völlige Identität.

Die Verff. haben die Umstände noch nicht feststellen können, unter denen sich das Methylhydantoïn in grösserer oder geringerer Menge im Fleische findet; aus einer zweiten Portion von 20 Ko. Fleisch erhielten sie nur Spuren, ebenso aus käuflichem Liebig'schen Fleischextract. Prof. Albertoni fand dasselbe auch im Hundefleisch; es steht offenbar in Beziehung zum Kreatin, aus welchem man es bekanntlich durch Kochen mit Barytwasser erhalten kann, nicht aber, wie die Verff. sich überzeugt haben, durch Behandlung mit Essigsäure und Milchsäure. Es scheint demnach, dass in Abwesenheit fremder Säuren die frischen sauren thierischen Massen keine oder nur sehr geringe Mengen Alkaloïde geben, dass diese vielmehr erst aus einer Zersetzung der Eiweisskörper hervorgehen, welche letztere namentlich beim Eindampfen grosser Flüssigkeitsmengen auf dem Wasserbade erleiden.

XI. Neue vergleichende Versuche mit den Methoden von Dragendorff und Stas-Otto.

Obgleich aus den vorstehenden Versuchen die Unbrauchbarkeit der Dragendorff'schen Methode klar hervorgeht, haben die Verff. doch noch einige vergleichende Untersuchungen angestellt, bei denen sie nur kleine Quantitäten thierischer Massen, wie sie bei gerichtlichen Untersuchungen angewandt werden (1 Ko.), in Arbeit genommen und mit genau der von Dragendorff vorgeschriebenen Menge Schwefelsäure, oder Weinsäure nach Stas-Otto behandelt haben.

Methode Dragendorff. Die Verf. haben den von Dragendorff in seinem Handbuche der Toxicologie, S. 280, vorgeschriebenen Weg eingehalten, und sich nur, anstatt der daselbst angegebenen zahlreichen Lösungsmittel, ausschliesslich des Aethers bedient. Bei den früheren Versuchen hatten die Verff. nur die Hälfte der von Dragendorff vorgeschriebenen Schwefelsäuremenge zugesetzt und einen rothbraunen Alkoholauszug erhalten; bei den jetzigen Versuchen war derselbe fast schwarz. Nach Zusatz von Ammoniak zog Aether ein hellgelbes, in Wasser lösliches Oel von ähnlichem Geruche wie das Ptomaïn aus gefaultem Fibrin in verhältnissmässig beträchtlicher Menge aus, welches stark alkalisch reagirte. Mit Salzsäure neutralisirt zeigt es alle Reactionen der Alkaloïde:

1) mit Platinchlorid: gelbrother, in Wasser, Alkohol, Aether unlöslicher Niederschlag, vom Aussehen des Chloroplatinates aus gefaultem Fibrin;

2) mit Chlorgold: gelblicher Niederschlag, dann Reduction zu metallischem Gold;
3) mit Phosphormolybdänsäure: mächtiger gelber Niederschlag, in Ammoniak schnell mit blauer Farbe löslich;
4) mit Phosphorwolframsäure: weisser Niederschlag;
5) mit Meyer's Reagens: mächtiger weissl. Niederschlag;
6) mit Pikrinsäure: sofort gelber Niederschlag;
7) mit Jodjodkalium: mächtiger kermesrother Niederschlag;
8) mit Tannin: weisslicher Niederschlag;
9) mit Quecksilberchlorid: weisser, amorph. Niederschlag;
10) mit Marmé's Reagens: mächtiger Niederschlag;
11) mit Ferridcyankalium: kein Niederschlag, Trübung, giebt mit Eisenchlorid Berlinerblau.

Für eine genaue Untersuchung ist die Menge des erhaltenen Produktes zu gering; immerhin ist es augenfällig, dass die Ausbeute an basischer Substanz durch die angewandte Menge Schwefelsäure vergrössert wurde.

Methode Stas-Otto. 1 Ko. Fleisch wurde nach dem Verfahren, wie es auf S. 275 des citirten Werkes von Dragendorff beschrieben ist, behandelt, nur wurde der alkoholische Extract statt im Vacuum auf dem Wasserbade eingedampft. Das saure, mit $NaHCO_3$ alkalisch gemachte Liquidum wurde sofort mit Aether extrahirt, der beim Verdampfen dann einen schwachen gelblichen Rückstand von durchaus nicht unangenehmem Geruch und schwach alkalischer Reaction hinterliess, welcher sich selbst nach der Neutralisation mit Salzsäure nur wenig in Wasser löste. Das fahlgelbe Filtrat gab keine Niederschläge mit den unter 1, 2, 8, 9 und 10 genannten Reagentien (s. o.), dagegen eine leichte Trübung mit 3, 4, 5, 6 und 7, und mit 11 einen Niederschlag von Berlinerblau.

Dieser Versuch beweist ebenfalls, dass Dragendorff's Methode zu vermeiden ist, und dass die Methode von Stas-Otto den Vorzug verdient, besonders wenn man 1) nicht mehr Säure zusetzt, als gerade zum Ansäuern erforderlich ist, und 2) nicht zu stark erhitzt, oder, besser noch, im Vacuum eindampft. Auf diese Weise erhält man aus frischen Massen fast gar kein Ptomaïn. In einer folgenden Abhandlung werden die Verff. die verschiedenen, bisher vorgeschlagenen Abänderungen der Methode von Stas-Otto besprechen und angeben, welche Methode sie selbst sowohl für frische als auch für gefaulte Massen als die beste befunden haben.

(Schluss des ersten Theils.)

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1883.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **27** und **28**.

Sachregister.

Acetamid, Einwirkung der Säuren auf A. (Ostwald) **27**, 1.

Acetamid, Darstellung von A. (J. Schulze) **27**, 512.

Acetylisatin, Constitution des A. (H. Kolbe) **28**, 79.

Acetylisatinsäure, Constitution der A. (H. Kolbe) **28**, 79.

Aether, Dialyse mittelst A. (Struve) **27**, 243.

Aethylenäther, über A. der Nitrophenole u. der Oxybenzoësäuren (Wagner) **27**, 199.

Aethylenglycol, Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf A. (Nemirowsky) **28**, 439.

Aethylthymylcarbonat, über A. (Richter) **27**, 504.

Allyldimethylcarbinol, über ein bei Darstellung des A. gewonnenes Nebenprodukt von der Zusammensetzung: $C_9H_{16}O$ (Dieff) **27**, 364; über einen aus A. gewonnenen Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{20}$ (Nikolsky u. Saytzeff) **27**, 380.

Allyldipropylcarbinol, über einen aus A. erhaltenen Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{18}$ (Reformatsky) **27**, 389.

Amarin, zur Kenntniss des A. (Bahrmann) **27**, 295. Einwirkung von Acetylchlorid auf A. S. 297. Einw. von Benzoylchlorid auf A. S. 300. Einw. von Chlorkohlensäureäther auf A. S. 302.

Amidovaleriansäure, A. Bestandtheil der Keimlinge von Lupinus luteus (Schulze u. Barbieri) **27**, 337; 353.

Anthracen, neue Bildungsweise des A. (O. Henzold) **27**, 518.

Antimontrisulfid, A. in wässriger Lösung (H. Schulze) **27**, 320.

Barium, über die basischen Haloïdsalze des B. (Beckmann) **27**, 126.

Barythydrat, über B. (Beckmann) **27**, 138.

Bemerkung, redactionelle B. zur Abhandlung von Lachowicz (H. Kolbe) **28**, 167. Entgegnung (Lachowicz) **28**, 269. Note dazu (H. Kolbe) S. 270.

Bemerkungen, B. zu der Arbeit von

F. Salomon: „Die Stärke und ihre Verwandlungen etc.“ (Musculus) 28, 496.
Berichtigung (E. Schulze) 28, 63.
Berichtigungen 28, 520.
Biuretdicyanamid, über B. (Rasiński) 27, 157.
Blut, zur physikalischen Chemie des Blutes (Hüfner u. Külz) 28, 256.
Brechungsvermögen, über das B. organischer Verbindungen in Lösungen (Kanonnikoff) 27, 362.
Brombarium, basisches B. (Beckmann) 27, 132; über B. S. 143.
Brommagnesium, üb. B. (O. Lerch) 28, 338; über B.-Hydrat S. 345. Doppelsalze des B. S. 348.
Bromopurpureorhodiumsalze, über die B. (Jörgensen) 27, 461.
Brucin, angebliche Umwandlung von B. in Strychnin (Hanriot) 28, 383.

Carbonyldioxydiphenyl, über C. (R. Richter) 28, 285; Verhalten des C. S. 289.
Carbonyldiphenyloxyd, über C. (R. Richter) 28, 273. Darstellung des C. S. 275. Verhalten des C. S. 279 u. 290. Ueberführung des C. in Methylendiphenyloxyd S. 280, in Dioxyphenylketon S. 285. Derivate des C. S. 292.
Chlor-α-Picolin, über C. (Ost) 27, 278.
Chlorbarium, basisches C. (Beckmann) 27, 127; über C. S. 142.
Chloroformwasser, Dialyse mittelst C. (Struve) 27, 233.
Chloropurpureorhodiumsalze, über die C. (Jörgensen) 27, 434.

Dextrin, über D. (Salomon) 28, 114.
Dialyse, die chemische D. unter Anwendung v. Chloroformwasser oder Aether etc. (Struve) 27, 231.
Diazoderivate, über D. des „symmetrischen“ Tribromanilins (Silberstein) 27, 98; 102 ff.
Dichlormaleïnanhydrid, über D. (Kauder) 28, 192.
Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze, über D. (Jörgensen) 27, 478.
Dichlorphenanthron, über D. und seine Reductionsprodukte (Lachowicz) 28, 168.
Dijodchinon, über D. (Seifert) 28, 437. D.-Chlorimid S. 437.
Diphenylenoxyd, D. aus Oxydiphenylenketon (R. Richter) 28, 299.
Diphenylharnstoff, Darstellung von „symmetrischem“ D. (Hentschel) 27, 490.
Diphenylketon, D. aus Oxydiphenylenketon (R. Richter) 28, 298.
Distearylglycerinphosphorsäure, Synthese der D. (Hundeshagen) 28, 221; 232.
Distearylglycerin, über D. (Hundeshagen) 28, 227.
Dithymylcarbonat, über D. (Richter) 27, 505.
Dynamik, Studien zur chemischen D. (Ostwald) 27, 1; 28, 449.

Eiweisshaltige Substanzen, Analyse von eiweissh. S. mittelst Dialyse (Struve) 27, 231.

Furfurin, Derivate des F. (Bahrmann) 27, 311. Einwirkg. von Acetylchlorid auf F. S. 313. Einw. von Benzoylchlorid auf F. S. 316. Einw. von Chlorkohlensäureäther auf F. S. 318.

Gallensäuren, Anwendung von Phosphorsäure bei der Pettenkofer'schen Reaction auf G. (Drechsel) 27, 424.
Glycolcarbonat, über G. (Nemirowsky) 28, 439.

Haloïdsalze, über die basischen H. des Bariums (Beckmann) 27, 126.
Hexachlorpicolin, über H. (Ost) 27, 277.
Holz, über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten (Gottlieb) 28, 385 ff.
Hopfenöl, über das H. aus käuflichem Lupulin (Ossipoff) 28, 447.
Hydroxylamin, H. aus Knallquecksilber (Carstanjen) 28, 64.

Isatin, was ist I.? (H. Kolbe) 27, 490.
Isolecithin, üb. I. (Hundeshagen) 28, 243.

Jodbarium, basisches J. (Beckmann) 27, 134; über J. 27, 144.
Jodmagnesium, über J. (O. Lerch) 28, 342; über J.-Hydrat S. 346. Doppelsalze des J. S. 352.
Jodopurpureorhodiumsalze, über die J. (Jörgensen) 27, 468.

Kaliumnatrium-Wolframbronzen (v. Knorre) 27, 65.
Knallquecksilber, zur Kenntniss des K. (Ehrenberg) 28, 56. Hydroxylamin aus K. (Carstanjen) S. 64.
Kohlenoxyd, Verflüssigung des K. (Wroblevski u. Olszewski) 28, 60.
Kohlensäure, antiseptische Eigenschaften der K. (H. Kolbe) 28, 61.
Kohlensäureäther, über phenylirte K. und deren Ueberführung in Salicylsäure (Hentschel) 27, 39.
Kohlenwasserstoff, K. von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}$ (Nikolsky u. Saytzeff) 27, 380. K. von der Zus.: $C_{10}H_{18}$ (Reformatsky) 27, 389.
Komenaminsäure, über K. (Ost) 27, 268. Einwirkung von PCl_5 auf K. S. 274.
Komensäure, Einwirkung von PCl_5 auf K. (Ost) 27, 293.
Kritisch-chemische Gänge (H. Kolbe) 27, 408; 28, 37, 65 u. 356.
Kronenquelle, Analyse der K. zu Salzbrunn (Poleck) 27, 45.
Kyanmethin, zur Kenntniss des K. (v. Meyer) 27, 152. Einwirkung von salpetriger Säure auf K. S. 154. Einw. von Brom auf K. S. 155.

Lecithin, zur Synthese des L. (Hundeshagen) 28, 219.
Lecithin, L. in den Keimlingen von Lupinus luteus (Schulze u. Barbieri) 27, 359.
Lithium-Wolframbronzen (v. Knorre) 27, 68.
Lupulin, über das Hopfenöl aus L. (Ossipoff) 28, 447.

Maltose, über M. (Salomon) 28, 105. Spec. Gewicht ihrer Lösungen S. 106. Optisches Verhalten der M. S. 107. Verhalten gegen alkalische Kupferlösung S. 108.
Mangan, zur Kenntniss der Oxyde des M. (Christensen) 28, 1.
Manganoxydsalze, über M. (Christensen) 28, 14.
Manganhyperoxyd, Verhalten des M. 28, 29.
Mekonsäure, stickstoffhaltige Derivate der M. und ihre Umwandlung in Pyridin (Ost) 27, 257.
Metawolframsäure, Salze der M. (v. Knorre) 27, 95.
Methylacetat, Einwirk. der Säuren auf M. (Ostwald) 28, 449.
Methylendiphenyloxyd, über M. (R. Richter) 28, 280. Derivate des M. S. 283.
Milch, Studien über M. (Struve) 27, 249.
Mittheilungen, kleine M. (Drechsel) 27, 422.
Monobromphenol, über ein viertes M. (Fittica) 28, 176, 180. Nitroderivate dieses M. S. 183.
Monostearylglycerin, über M. (Hundeshagen) 28, 226.

Neurin, über einige Salze des N. (Hundeshagen) 28, 245.
Nitrophenetol, Darstellung von N. (H. Kolbe) 28, 62.
Nitrophenole, Aethylenäther der N. (Wagner) 27, 199 ff.

Oxybenzoësäure, Verhalten der O. gegen Baryt (Klepl) 27, 159.
Oxybenzoësäuren, Aethylenäther der O. (Wagner) 27, 211 ff.
Oxydiphenylenketon, über O. (R. Richter) 28, 294. Derivate des O. S. 301.
Oxykomenaminsäure, über O. (Ost) 27, 265. Derivate der O. S. 266.
Oxypicolinsäuren (Ost) 27, 288. Chlorderivate der O. S. 288 ff.

Paraoxybenzid aus Paraoxybenzoësäure (Klepl) 28, 194; chemisches Verhalten des P. S. 196 ff.
Paraoxybenzoësäure, Phenyläther der P. (Klepl) 28, 214.
Paraoxybenzoësäure, Produkte der trocknen Destillation von P. (Klepl) 28, 193.

Paraoxybenzoësulfonsäure aus Paraoxybenzid (Klepl) 28, 196.
Paraoxybenzonitril, P. aus Paraoxybenzid (Klepl) 28, 203.
Paraoxybenzoyl-Paraoxybenzoësäure (Klepl) 28, 206. Einfach-P. S. 208; Zweifach-P. S. 206.
Pentachlorpicolin, über P. (Ost) 27, 275.
Perchlormekylen, Bildung von P. aus Komensäure (Ost) 27, 293.
Phenanthrenchinon, Einwirkg. von PCl_5 auf P. (Lachowicz) 28, 169.
Phenetol, einfache Darstellung von P. (H. Kolbe) 27, 424.
Phenylamidopropionsäure, P. Bestandtheil der Keimlinge von Lupinus luteus (Schulze u. Barbieri) 27, 337, 342.
Phenylbenzoësäure, P. als Nebenprodukt der Darstellung von Carbonyldiphenyloxyd (R. Richter) 28, 305.
Phenyloxyacetamidin, über P. (Beyer) 28, 190.
Phenyloxyacetimidoäther, üb. salzsauren P. (Beyer) 28, 190.
Phenylparaoxybenzoësäure, P. aus Paraoxybenzid (Klepl) 28, 200.
Phosphoroxychlorid, neue Darstellungsweise des P. (E. Dervin) 28, 382.
Phtalsäureanhydrid, Einwirk. von P. auf Amidosäuren (Drechsel) 27, 418.
Phtalylglycocoll, über P. (Drechsel) 27, 419.
Picolin, Derivate des P. aus Komenaminsäure (Ost) 27, 275.
Picolinsäure, P. aus Komenaminsäure (Ost) 27, 284. Chlorderivate der P. S. 281 ff. Hexahydro-P. S. 287.
Platosäthylsulfinchlorid, über P. (Blomstrand) 27, 190 ff.
Propionamid, Darstellung von P. (J. Schulze) 27, 517.
Ptomaïne, üb. die P. (Guareschi u. Mosso) 27, 425; 28, 504.
Pyridin, P. aus Komenaminsäure (Ost) 27, 284. Derivate des P. S. 274.
Pyridin, P. im käuflichen Ammoniak (Ost) 28, 271.
Pyridon, Derivate des P. (Ost) 27, 258.
Pyrokomenaminsäure, üb. P. (Ost) 27, 270.
Pyromekazon, über P. (Ost) 27, 260. Derivate des P. S. 262.
Pyromekazonsäure, über P. (Ost) 27, 258. Derivate der P. S. 259.

Reisstärke, Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentration auf R. (Salomon) 28, 122.
Rhodanammonium, Darstellung von R. (J. Schulze) 27, 518.
Rhodium, Versuche über das Atomgewicht des R. (Jörgensen) 27, 486.
Rhodiumammoniakverbindungen, Beiträge zur Chemie der R. (Jörgensen) 27, 433.

Sättigungscapacität, zur Frage über die S. der Grundstoffe, besonders des Schwefels (Blomstrand) 27, 161.
Salicylsäure, Entstehung der S. aus phenylirten Kohlensäureäthern (Hentschel) 27, 39.
Sauerstoff, Verflüssigung des S. (Wroblevski u. Olszewski) 28, 57.
Saugtrichter, üb. einen mit Wasserdampf heizbaren S. (R. Richter) 28, 309.
Schwefel, zur Frage der Sättigungscapacität des S. (Blomstrand) 27, 161.
Stärke, über die St. und ihre Verwandlungen durch Säuren (Salomon) 28, 82. Analyse der St. S. 84.
Stärke, über lösliche St. (Salomon) 28, 110. Eigenschaften und Verhalten der lösl. St. S. 112.
Statik, Beitrag zur chemischen St. (Lachowicz) 28, 154.
Stickstoff, Verflüssigung des St. (Wroblevski u. Olszewski) 28, 59.
Sublimation, praktische Vorrichtung zur S. (R. Richter) 28, 310.
Succinylchlorid, Einwirkung von PCl_5 auf S. (Kauder) 28, 191.

Tetrachlorchinon, Verhalten des T. zu Anilin (Andresen) 28, 425.
Thymolderivate, zur Kenntniss der T. (Richter) 27, 503.

Traubenzucker, spec. Gewicht der Lösungen von T. (Salomon) 28, 94. Reductionsvermögen des T. S. 98. Optisches Verhalten des T. S. 101.

Tribromanilin, Diazoderivate des T. (Silberstein) 27, 98, 102 ff. Darstellung des T. S. 100.

Trichloracetonitril, über polymeres T. (Weddige) 28, 188.

Trichlorchinon, Verhalten des T. zu Anilin (Andresen) 28, 422.

Trichlorchinonchlorimid, über T. (Andresen) 28, 422. Verhalten zu Anilin S. 427. Verhalten zu HCl und HBr S 432.

Triphenylguanidin, Darstellung von T. (Hentschel) 27, 500.

Typen, die realen T. der organischen Verbindungen (Kolbe) 28, 440.

Verbrennungsfähigkeit, calorimetrische Versuche üb. die V. einiger Hölzer (Gottlieb) 28, 399 ff.

Verzuckerung, über V. der Reisstärke mit Schwefelsäure (Salomon) 28, 122 ff., 132 ff. V. mit organischen Säuren S. 143 ff.

Weizenstärke, über die elementare Zusammensetzung der W. (L. Schulze) 28, 311. Verzuckerung der W. mit Salzsäure S. 318 ff. Einwirkung von Essigsäure auf W. S. 324 ff.

Wolframbronzen (v. Knorre) 27, 58. Kaliumwolframbronzen S. 58.

Wolframsäure, Salze der W. (von Knorre) 27, 71.

Wolframverbindungen, Beiträge zur Kenntniss der W. (v. Knorre) 27, 49.

Autorenregister.

Andresen, M., über Trichlorchinonchlorimid, Tri- und Tetrachlorchinon **28**, 422.

Bahrmann, R., zur Kenntniss des Amarins und Furfurins **27**, 295.
Barbieri, J., und E. Schulze, über Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus **27**, 337.
Beckmann, E., Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums **27**, 127.
Beyer, C., über Phenyloxyacet-Imidoäther und -Amidin (vorläufige Mittheilung) **28**, 190.
Blomstrand, C. W., zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels **27**, 161.

Carstanjen, E., Hydroxylamin aus Knallquecksilber **28**, 64.
Christensen, O. T., Beiträge zur Kenntniss der Oxyde des Mangans **28**, 1.

Dervin, E., über eine neue Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids **28**, 382.
Dieff, W., über eine bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt gewonnene Substanz **27**, 364.
Drechsel, E., über die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren (vorläuf. Mittheilung) **27**, 418.
Drechsel, E., kleine Mittheilungen: 1) Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen **27**, 422.
—, über die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren **27**, 424.

Ehrenberg, A., zur Kenntniss des Knallquecksilbers (vorläuf. Mittheilung) **28**, 56.

Fittica, F., über ein viertes Monobromphenol **28**, 176.

Gottlieb, E., Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verbrennungsfähigkeit **28**, 385.
Guareschi, J., und A. Mosso, die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen **27**, 425; **28**, 504.

Hanriot, über die angebliche Umwandlung des Brucins in Strychnin **28**, 383.
Hentschel, W., über phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure **27**, 39.
—, zur Darstellung von symmetrischem Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin **27**, 498.

Henzold, O., über eine neue Bildungsweise des Anthracens 27, 518.
Hüfner, G., und R. Külz, Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes 28, 256.
Hundeshagen, Fr., zur Synthese des Lecithins 28, 219.

Jörgensen, S. M., Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen 27, 433.

Kanonnikoff, J., über das Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen (vorläuf. Mittheilung) 27, 362.
Kauder, E., Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylchlorid (vorläuf. Mittheilung) 28, 191.
Klepl, A., über die Produkte der trocknen Destillation von Paraoxybenzoësäure 28, 193.
—, Verhalten von Oxybenzoësäure gegen Baryt 27, 159.
Knorre, G. v., Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen 27, 49.
Kolbe, H., Rücksichtslosigkeit chemischer Autoren gegen Verleger und das kaufende Publikum 27, 332.
—, kritisch-chemische Gänge. I. 27, 408; II. 28, 37; III. 28, 65; IV. 28, 356.
—, einfache Darstellungsweise von Phenetol 27, 424.
—, was ist Isatin? 27, 490.
—, antiseptische Eigenschaften der Kohlensäure (Nachtrag) 28, 61.
—, Versuche über Darstellung von Nitrophenetol 28, 62.
—, chemische Constitution des Acetylisatins und der Acetylisatinsäure 28, 79.
—, redactionelle Bemerkung zur Abhandlung von Br. Lachowicz: „ein Beitrag zur chemischen Statik" 28, 167.
—, Note zur Entgegnung von Br. Lachowicz (28, 269) 28, 270.
—, die realen Typen der organischen Verbindungen 28, 440.
Külz, R., und G. Hüfner, siehe Hüfner u. Külz.

Lachowicz, Br., ein Beitrag zur chemischen Statik 28, 154.
—, über Dichlorphenanthron und seine Reductionsprodukte 28, 168.
—, Entgegnung auf die redactionelle Bemerkung des Herrn Professor H. Kolbe 28, 269.
Lerch, O., über Brom- und Jodmagnesium 28, 338.

Meyer, E. v., zur Kenntniss des Kyanäthins, $C_9H_9N_3$, 27, 152.
Mosso, A., u. J. Guareschi, s. Guareschi u. Mosso.
Musculus, F., Bemerkungen zu der Arbeit von F. Salomon, betitelt: Die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren 28, 496.

Nemirowsky, J., über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol (vorläuf. Mittheilung) 28, 439.
Nikolsky, W., u. Al. Saytzeff, über einen aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{20}$, 27, 380.

Olszewski, K., und K. v. Wroblewski, über die Verflüssigung des Sauerstoffs und die Erstarrung des Alkohols und Schwefelkohlenstoffs 28, 57.
Ossipoff, J., vorläufige Notiz über das Hopfenöl aus käuflichem Lupulin 28, 447.
Ost, H., stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin (zweite Abhandlung) 27, 257.
—, Pyridin im käuflichen Ammoniak 28, 271.
Ostwald, W., Studien zur chemischen Dynamik. Erste Abhandlung: Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid 27, 1. Zweite Abhandlung: Die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat 28, 449.

Poleck, Th., chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien 27, 45.

Rasiński, F., über Biuretdicyanamid 27, 157.

Reformatsky, S., Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, 27, 389.
Richter, A. K., zur Kenntniss der Thymolderivate 27, 503.
Richter, R., über Carbonyldiphenyloxyd u. Oxydiphenylenketon, zwei aus Salicylsäure entstehende Ketone: $(C_{12}H_8O)CO$, und deren Derivate 28, 273.
—, über einen mit Wasserdampf heizbaren Saugtrichter und eine Vorrichtung zum Kühlen von Sublimationsflächen 28, 309.

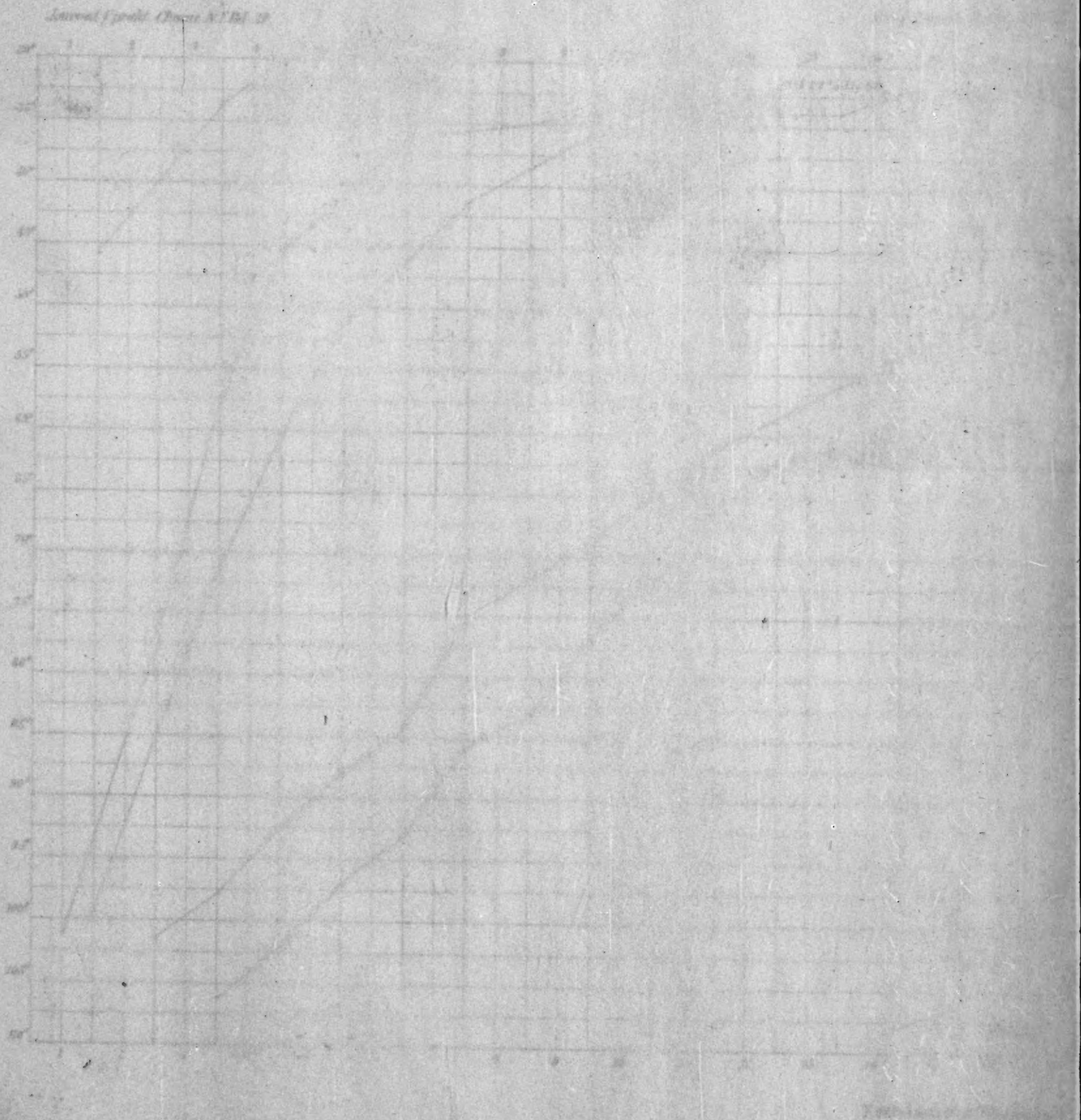
Salomon, F., die Stärke und ihre Verwandlungen unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren 28, 82.
Saytzeff, Al., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan 27, 362.
—, und Nikolsky s. Nikolsky und Saytzeff.
Schulze, E., Berichtigung 28, 63.
—, und J. Barbieri s. Barbieri und Schulze.
Schulze, H., Antimontrisulfid in wässriger Lösung 27, 320.
Schulze, J., über die Darstellung des Acetamids und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe 27, 512.
Schulze, J., über die Darstellung von Rhodanammonium 27, 518.
Schulze, Ludw., die elementare Zusammensetzung der Weizenstärke und die Einwirkung von verdünnter Essigsäure auf Stärkemehl 28, 311.
Seifert, R., Dijodchinon und Dijodchinonchlorimid (vorläuf. Mittheilung) 28, 437.
Silberstein, H., über Diazoderivate des „symmetrischen" Tribromanilins 27, 98.
Struve, H., die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich 27, 231.
—, Studien über Milch 27, 249.

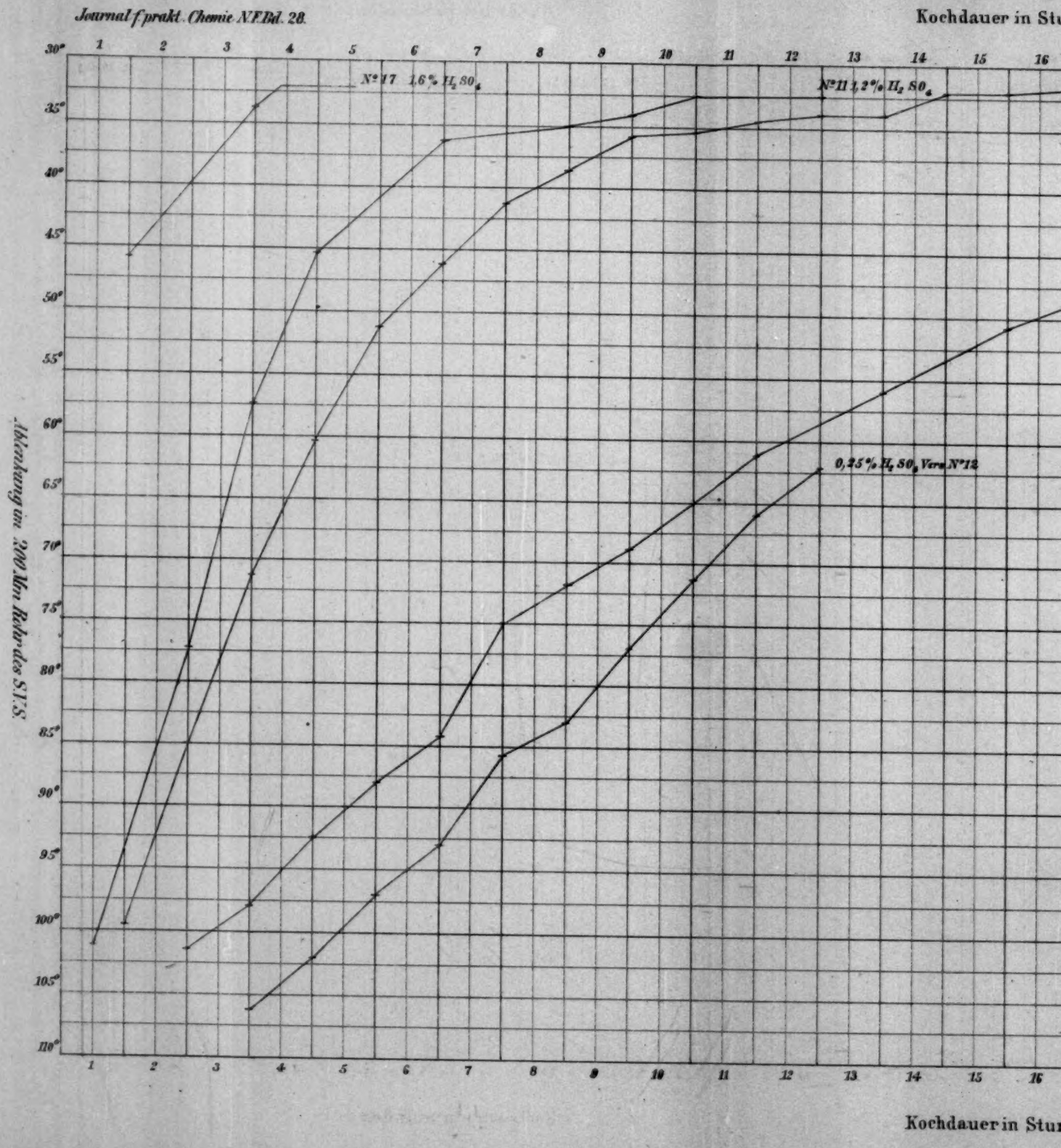
Wagner, C., Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoësäuren 27, 199.
Weddige, A., über polymeres Trichloracetonitril (vorläuf. Mittheilung) 28, 188.
v. Wroblewski und Olszewski s. Olszewski und v. Wroblewski.

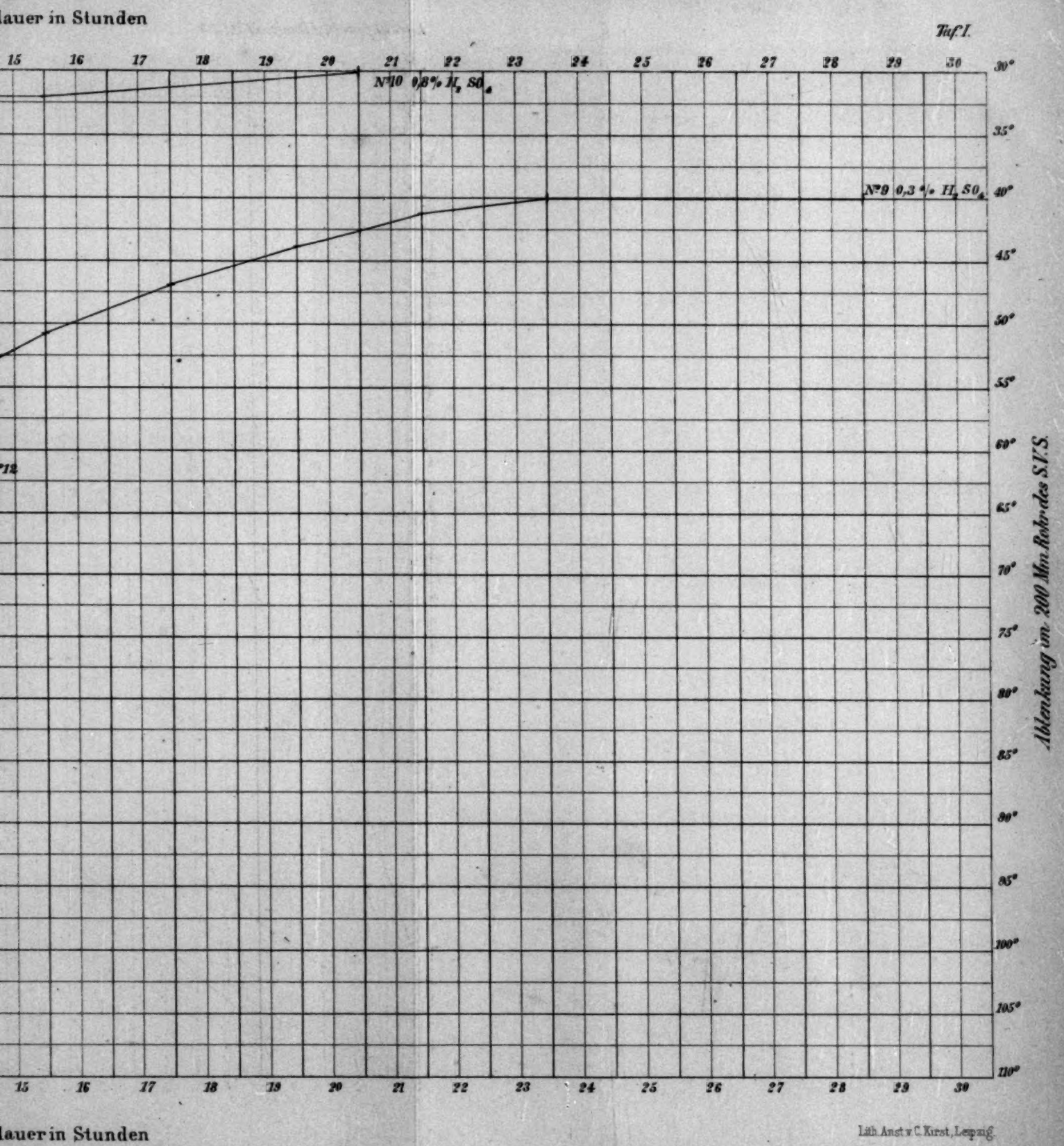
Berichtigungen

Bd. 28.

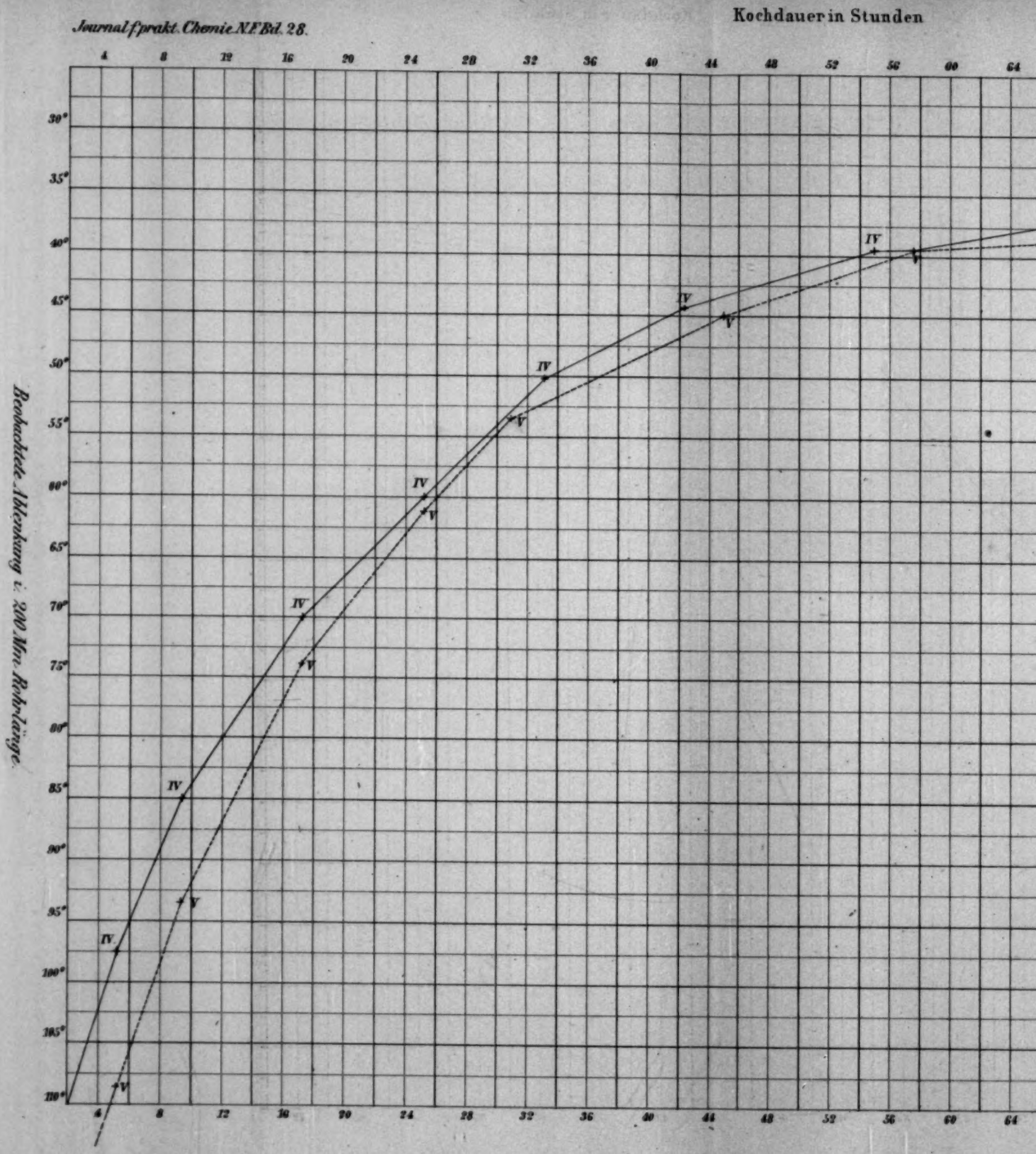
Seite 225, Zeile 2 v. u. lies Probe statt Prole;
„ 228, „ 8 v. o. lies verzweigender;
„ 229, „ 9 v. o. lies Einleiten statt Einheiten;
„ 240, „ 10 v. o. lies 9,64 statt 9,69;
„ 248, „ 1 v. u. lies warmem statt warmen;
„ 299, „ 10 v. u. lies Diphenylenoxyd statt Diphenyloxyd.



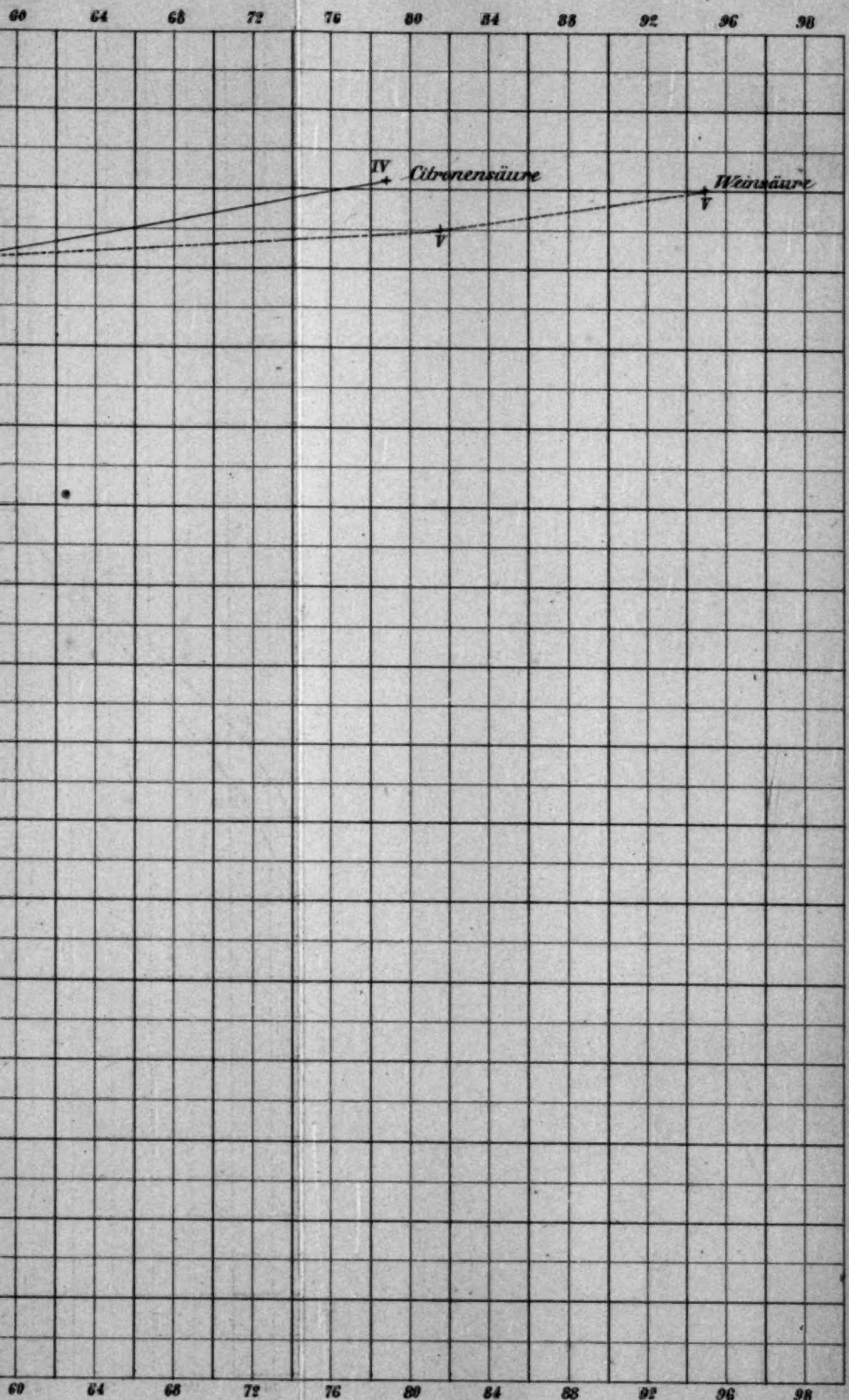

Kochdauer in Stu
N°11 1,2% H_2SO_4
N°17 1,6% H_2SO_4
0,25% H_2SO_4 Vers. N°12
Abkochung im 200 Mm Rohr des SHS.
Kochdauer in Stu



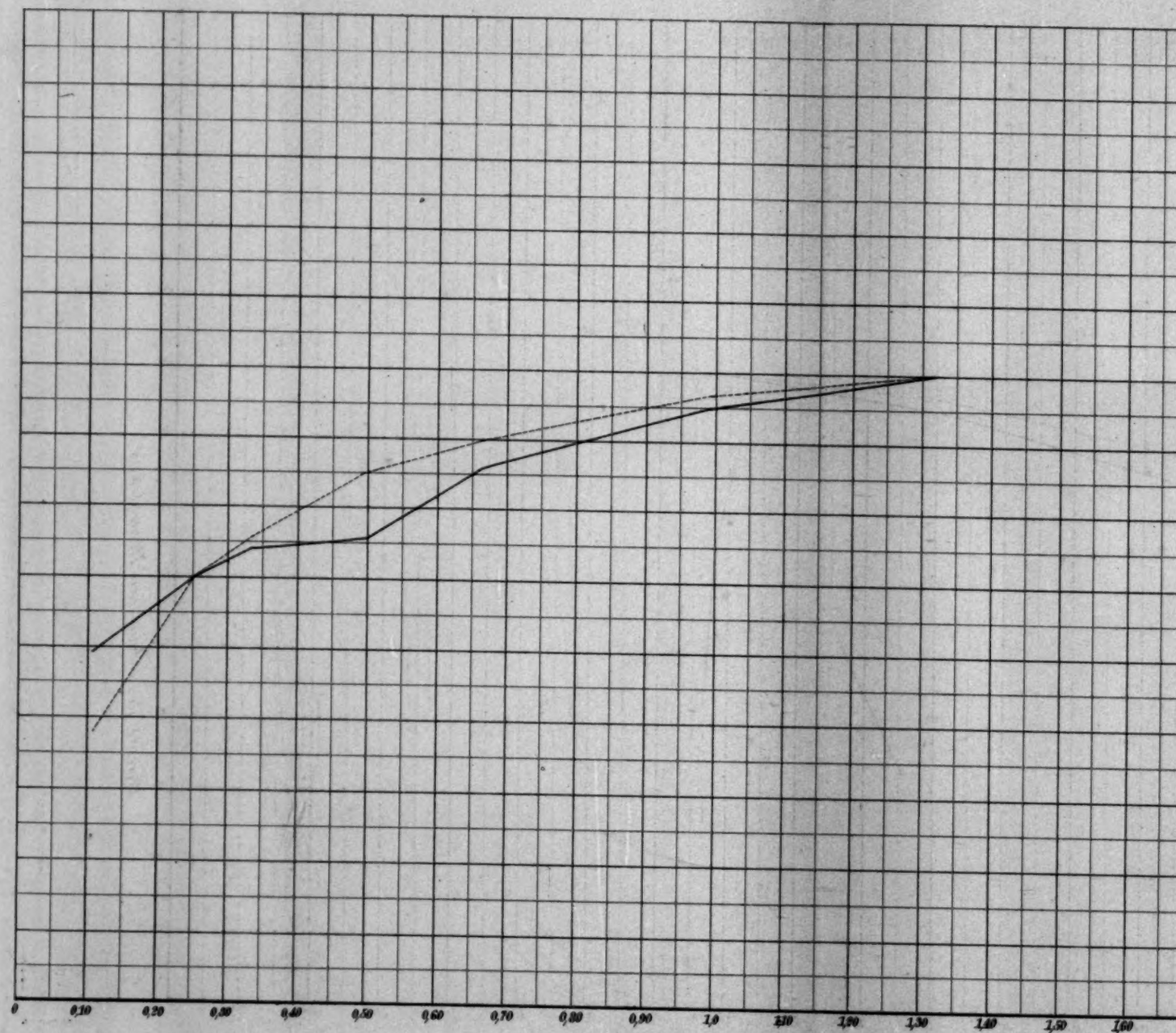
Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.


Kochdauer in Stunden
Beobachtete Ablesung i. 200 Mm. Rohrlänge.
4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64
30° 35° 40° 45° 50° 55° 60° 65° 70° 75° 80° 85° 90° 95° 100° 105° 110°
IV
V

Taf. II.

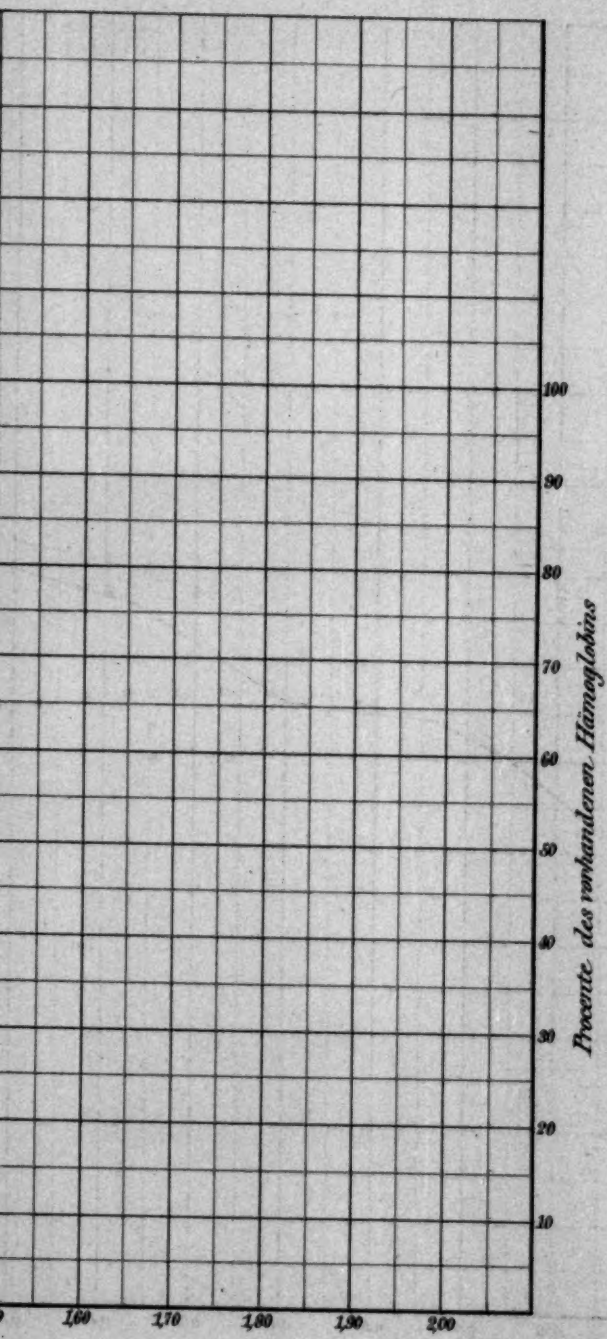


Lith. Anst. v. C. Kirst, Leipzig.



Kohlenoxydgehalt der Atmosphäre in Volumprocenten

Taf. III.



Lith. C. Kirst, Leipzig.